Zur Spektrochemie und Konstitutionsbestimmung stickstoffhaltiger Verbindungen

---

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der Doktorwürde
der Hohen Philosophischen Fakultät
der Philipps-Universität zu Marburg

vorgelegt von

WERNER SUSEMIHL
aus Kiel

Marburg 1929

Von der Philosophischen Fakultät der Universität Marburg
als Dissertation angenommen am 14. Nov. 1928.
Berichterstatter: Geh. Reg.-Rat Prof. Dr. K. v. Auwers.
Tag der mündlichen Prüfung: 14. Nov. 1928.

Gedruckt mit Genehmigung der Fakultät.

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Meinen Eltern

Inhaltsverzeichnis.

Seite

A) Einleitung 5

B) Theoretischer Teil 6

I. Die Amino-crotonsäureester und Amino-acetylacetone 6

a) Amino-crotonsäureester 6

b) Phenylhydrazone der Acetessigester 13

c) Amino-acetylaceton und seine N-Alkylderivate . . 15

II. Phenylhydrazone der Aldehyde und Ketone 16

III. Aromatische Amine und Aminobenzoesäureester . . . 18

IV. Indole 26

V. Pyridinderivate 28

VI. Pyridonmethide 32

C) Beobachtungsmaterial 35

D) Anmerkung für die Berechnung der optischen Daten . . . 47

A) Einleitung.

Die Grundlage der spektrochemischen Untersuchung bildet die Feststellung der optischen Aequivalente der Atome und der Inkremente für mehrfache Bindungen. Während die Ableitung der Konstanten des Kohlenstoffs, Wasserstoffs und Sauerstoffs und der Inkremente für mehrfache Bindungen ziemlich einfach war, bot die Ermittlung der Aequivalente des Stickstoffs erhebliche Schwierigkeiten. Um dem in optischer Beziehung so komplizierten Verhalten dieses Elements Rechnung zu tragen, stellte Brühl anläßlich seiner Untersuchungen über die „Spektrochemie des Stickstoffs“[1]) eine Reihe von über dreißig verschiedenen Werten auf. Es hatte sich jedoch in der Folge gezeigt, daß das eigenartige Verhalten des Stickstoffs auf dem ungesättigten Charakter dieses Elements beruht und auf Grund dieser Erkenntnis war es gelungen, die Zahl der Konstanten wesentlich zu vermindern. Immerhin kommen für den Stickstoff auch heute noch beinahe zehn verschiedene Werte in Betracht, die teils an neuem Material unter Zugrundelegung der Eisenlohr'schen Atomrefraktionen für Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff bestimmt, teils lediglich unter Berücksichtigung dieser Werte aus den Brühl'schen Versuchsreihen abgeleitet wurden. Mit Hilfe der so gewonnenen Stickstoffkonstanten sind dann gerade in den letzten Jahren auch auf dem Gebiete der stickstoffhaltigen Körper, insbesondere auf dem Gebiete der Pyrazole,[2]) Erfolge erzielt worden, die spektrochemische Untersuchungen auch anderer stickstoffhaltiger Substanzen aussichtsreich erscheinen ließen.

Bevor ich über die von mir durchgeführten Versuchsreihen berichte, seien hier die zur Berechnung der theoretischen Mol-Refraktionen und -Dispersionen verwerteten Stickstoffäquivalente zusammengestellt:

Stickstoff in	Symbol	M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
primären Aminen	N^I	2,309	2,322	0,059	0,086
sekundären Aminen	N^{II}	2,475	2,499	0,086	0,119
tertiären Aminen	N^{III}	2,807	2,840	0,133	0,186
sekundären Imiden	H—N=C	3,038	3,065	0,088	0,132
tertiären Imiden	C—N=C	4,03	4,10	0,16	0,25
Hydrazonen u. s. w.	N—N=C	3,40	3,46	0,19	0,34

1) Z. ph. Ch. **16,** 193, 226, 497, 512 (1895); **22,** 373 (1897); **25,** 577 (1898); **26,** 47 (1898); **79,** 1, 481 (1912).

2) v. Auwers u. Kohlhaas, Ann. **437,** 36 ff. (1924); v. Auwers u. Kraul, Z. ph. Ch. **116,** 438 ff. (1925); v. Auwers u. Ernst, Z. ph. Ch. **122,** 217 (1926).

In der folgenden Arbeit, die an mehrere vorhergehende anschließt, sind die Ergebnisse meiner optischen Untersuchungen in Tabellen nach bekannten Mustern wiedergegeben. Es handelt sich im wesentlichen um sechs Gruppen von Verbindungen, die in spektrochemischer Beziehung gewisse Aehnlichkeiten aufweisen:

I. Aminocrotonsäuren.
II. Phenylhydrazone.
III. aromatische Amine und Aminosäuren.
IV. Indole.
V. Pyridinderivate.
VI. Pyridonmethide.

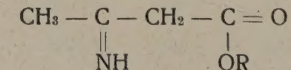
An Hand der Tabellen sollen im folgenden die theoretischen Schlußfolgerungen aus den optischen Daten gezogen werden.

B) Theoretischer Teil.

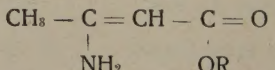
I. Die Amino-crotonsäureester und Amino-acetylacetone.

a) Amino-crotonsäureester.

Nach den Erfolgen, die mit Hilfe der Spektrochemie bei der Strukturermittlung des Acetessigesters[1]) erzielt wurden, lag es nahe, auch die Konstitution analog gebauter stickstoffhaltiger Verbindungen auf refraktometrischem Wege zu erforschen. Durch Ersatz des Keton-Sauerstoffs im Acetessigester durch die Iminogruppe gelangt man zu einer Verbindung, der man mit Rücksicht auf mögliche Tautomerie folgende zwei Formen zuschreiben kann:



Imino-form



Amino-form

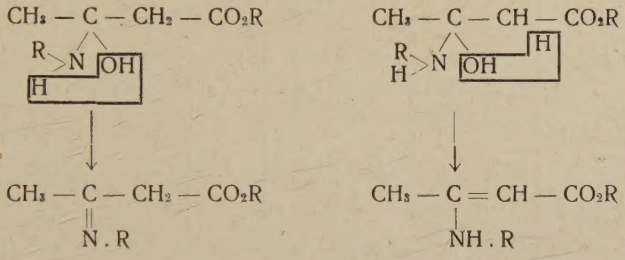
Sie entsprechen der Keto- und Enol-form des Acetessigesters.

Die chemischen Reaktionen dieser Verbindung sind mit der einen wie mit der anderen Konstitution vereinbar und können daher keinen Aufschluß geben.

---

1) Auwers, Ber. **44**, 3531 (1911).

Von den zwei theoretisch möglichen N-Alkylderivaten kann die Mono-verbindung ebenso wie die nicht alkylierte sowohl die Imino- als auch die Amino-struktur besitzen. Man kann daher die Entstehung dieser Verbindungen bei der Einwirkung von Alkylamin auf Acetessigester als Additionsreaktion mit darauf folgender Wasserabspaltung nach einer der beiden folgenden Richtungen hin ansehen:



Den N-Dialkylierungsprodukten dagegen kann augenscheinlich nur eine Form, die der Amino-struktur entspricht, zukommen.

Wenn nun das Mono-alkylierungsprodukt und die nicht alkylierte Verbindung ebenso gebaut sind wie die Dialkylamino-crotonsäureester, so müssen sie auch ähnliche spezifische Refraktionen und Dispersionen aufweisen, während sie als Imino-verbindungen kleinere Werte zeigen müssen, da in dieser Form kein konjugiertes System mehr enthalten ist.

Zur Berechnung der theoretischen Molekular-refraktionen und -dispersionen des untersuchten Diäthylamino-crotonsäureäthylesters wurden die aus der einzig möglichen Formel sich ergebenden Werte benutzt.

Für das Mono-alkylierungsprodukt und den Stammkörper selbst kamen auf Grund der beiden möglichen tautomeren Formeln zunächst zwei verschiedene theoretische Molekular-refraktionen und -dispersionen in Betracht.

Legt man für die Berechnung der optischen Werte der beiden tautomeren Verbindungen die sich aus der Amino-form ergebenden theoretischen Mol-Refraktionen zugrunde, so stimmen die Exaltationen der beiden Körper in der Tat mit den betreffenden Werten der dialkylierten Verbindung überein, wie ein Vergleich des Amino- und Methylamino- mit dem Diäthylamino-crotonsäureäthylester zeigt.

Tabelle 1. Amino-crotonsäureester und Amino-acetylacetone.

Nr.	Formel	t°	Siedep. in Grad.	d_4^{20}	n_{He}^{20}	$E\Sigma\alpha$	$E\Sigma D$	$E(\Sigma\beta-\Sigma\alpha)$ %	$E(\Sigma\gamma-\Sigma\alpha)$ %	$E\Sigma_D^{20}$
1	$CH_3-C(NH_2)=CH-C(OC_2H_5)=O$	15,4	105 (20")	1,022	1,500	+ 1,88	+ 2,01	+ 105	+ 118	+ 2,0[1]
2	$CH_3-C(NHCH_3)=CH-C(OC_2H_5)=O$	14,9	106 (15")	1,007	1,504	+ 1,77	+ 1,92	+ 113	—	+ 1,95
3	$CH_3-C(N(C_2H_5)_2)=CH-C(OC_2H_5)=O$	16,5	142 (12")	0,977	1,512	+ 1,65	+ 1,81	+ 112	+ 129	+ 1,8
4	$CH_3-C(NH.C_7H_7)=CH-C(OC_2H_5)=O$	21,6	—	1,061	1,559	+ 1,37	+ 1,48	+ 68	—	+ 1,5[2]
5	$CH_3-C(NH.CO.CH_3)=CH-C(OC_2H_5)=O$	99,7	110 (12")	[1,060]	[1,497]	+ *1,85*	+ *1,98*	+ *120*	—	+ 1,7
6	$CH_3-C(NH.C_6H_5)=CH-C(OC_2H_5)=O$	19,2	—	1,063	1,570	+ 1,99	+ 2,19	+ 122	—	+ 2,2[2]
7	$CH_3-C(NH.C_6H_5)=CH-C(OCH_3)=O$	65,0	—	[1,001]	[1,598]	+ *2,52*	+ *2,99*	+ *138*	—	+ 2,8
8	$CH(N(C_2H_5)_2)=CH-C(OC_2H_5)=O$	19,3	130 (18")	0,964	1,502	+ 1,88	+ 2,04	+ 112	+ 133	+ 2,0
9	$CH(N(C_5H_{10}))=CH-C(OC_2H_5)=O$	19,5	163 (15")	1,029	1,532	+ 1,93	+ 2,09	+ 111	+ 129	+ 2,1
10	$CH_3-C(NH_2)=CH-CN$	13,7	—	0,968	1,496	+ 1,49	+ 1,63	+ 82	—	+ 1,65
11	$CH(NH_2)=C(CO\,CH_3)-C(OC_2H_5)=O$	65,3	169 (13")	[1,151]	[1,534]	+ *2,13*	+ *2,28*	+ *123*	+ *140*	+ 2,1
12	$CH_3-C(NH.NH.C_6H_5)=CH-C(OC_2H_5)=O$	64,8	—	[1,118]	[1,563]	+ *1,55*	+ *1,66*	+ *69*	—	+ 1,5
13	$CH_3-C(NH.NH.C_6H_5)=C(CH_3)-C(OC_2H_5)=O$	16,5	—	1,074	1,556	+ 1,32	+ 1,42	+ 67	—	+ 1,4
14	$CH_3-C(=N.NH.C_6H_5)-C(CH_3)_2-C(OC_2H_5)=O$	19,0	—	1,060	1,534	+ 0,78	+ 0,85	+ 102	—	+ 0,85
15	$CH_3-C(NH_2)=CH-C(CH_3)=O$	65,2	109 (13")	[0,982]	[1,532]	+ *3,27*	+ *3,53*	+ *185*	—	+ 3,35
16	$CH_3-C(NH.C_2H_5)=CH-C(CH_3)=O$	16,2	96 (12")	0,941	1,516	+ 2,34	+ 2,57	+ 164	+ 155	+ 2,6
17	$CH_3-C(N(C_2H_5)_2)=CH-C(CH_3)-O$	16,9	140 (13")	0,944	1,543	+ 2,66	+ 2,93	+ 185	+ 199	+ 2,9

1) Der $E(\Sigma\gamma-\Sigma\alpha)$-Wert ist aus Beobachtungen von Brühl, J. pr. (2) **50,** 140 (1894) bzw. Z. ph. Ch. **16,** 216 (1895), berechnet. 2) Aus Beobachtungen von Brühl, Z. ph. Ch. **22,** 390 (1897), berechnet. 3) Liegen mehrere Bestimmungen vor, so sind die Mittelwerte eingesetzt worden. Diese Bemerkung gilt auch für die folgenden Tabellen.

Dagegen erhält man für dieselben Körper unter Zugrundelegung der sich aus den Imino-formeln ergebenden theoretischen Refraktionen Ueberschüsse, die unmöglich mit der angenommenen Konstitution zu vereinbaren sind. Um zu zeigen, zu welch abnormen Daten man unter dieser Annahme kommt, führe ich die für die beiden Körper errechneten Werte hier an:

Formel	t^0	$E\Sigma\alpha$	$E\Sigma D$	$E(\Sigma\beta-\Sigma\alpha)$	$E(\Sigma\gamma-\Sigma\alpha)$	$E\Sigma_D^{20}$
$CH_3-C(=NH)-CH_2-C(=O)-OC_2H_5$	15,4	+ 2,62	+ 2,78	+ 145 %	+ 155 %	+ 2,8
$CH_3-C(=N.CH_3)-CH_2-C(=O)-OC_2H_5$	14,9	+ 1.86	+ 2,01	+ 131 %	—	+ 2,0

Diese Exaltationen vertragen sich durchaus nicht mit den erheblich niedrigeren Werten des dialkylierten Produktes dieser Reihe, und wir müssen daher annehmen, daß das monoalkylierte Produkt und die Stammsubstanz die gleiche Konstitution wie der Diäthylamino-crotonsäureester besitzen, also wahre Amino-crotonsäureester sind.

Die optischen Werte des β-Amino-crotonsäureäthylesters wurden bereits von Brühl bestimmt. Unter Berücksichtigung unserer heutigen theoretischen Werte für die Atom-refraktionen und -dispersionen ergeben sich für die Brühl'sche Beobachtung Exaltationswerte, die mit meinen neuen Daten harmonieren.

Name	t^0	$E\Sigma\alpha$	$E\Sigma D$	$E(\Sigma\beta-\Sigma\alpha)$	$E(\Sigma\gamma-\Sigma\alpha)$	$E\Sigma_D^{20}$	Beobachter
β-Amino-crotonsäure-äthylester	15,4	+ 1,88	+ 2,01	+ 105 %	—	+ 2,0	eigene Beobachtung
	22,0	+ 1,91	+ 2,04	+ 102 %	+ 118 %	+ 2,0	Brühl[1])

Was die Höhe der Exaltation des Amino-crotonsäureesters anbetrifft, so liegt es natürlich nahe, einen Vergleich mit der entsprechenden, nur eine einfache Konjugation aus zwei Doppelbindungen enthaltenden, Verbindung anzustellen.

1) Aus Beobachtungen von Brühl, J. pr. (2) **50**, 140 (1894), bzw. Z. ph. Ch. **16**, 216 (1895), berechnet.

Formel	t^0	$E\Sigma\alpha$	$E\Sigma D$	$E(\Sigma\beta-\Sigma\alpha)$	$E(\Sigma\gamma-\Sigma\alpha)$	$E\Sigma_D^{20}$
$CH_3-C(NH_2)=CH-C(OC_2H_5)=O$	15,4	+ 1,80	+ 2,01	+ 105 %	+ 118 %	+ 2,0
$CH_3-C(CH_3)=CH-C(OCH_3)=O$	19,8	+ 0,48	+ 0,51	+ 21 %	+ 23 %	+ 0,5[1])
$CH_3-C(OH)=CH-C(OC_2H_5)=O$	—	+ 1,33	+ 1,40	+ 54 %	+ 61 %	+ 1,4[2])

Man sieht, welch beträchtliche Ueberschüsse das ungesättigte Stickstoffatom hervorzurufen vermag, wenn es in benachbarter Stellung zu einem konjugierten System steht. Die Wirkung eines solchen Stickstoffatoms ist noch bedeutend größer als die eines Hydroxylsauerstoffatoms, wie ein Vergleich mit der Enol-form des Acetessigesters zeigt.

Die im Vergleich zum Stammkörper etwas niedrigeren Exaltationen der alkylierten Substanzen erklären sich zwanglos aus der durch die Substituenten hervorgerufenen Störung des konjugierten Systems.

Es schien von vornherein wahrscheinlich, daß auch die anderen untersuchten N-Substitutionsprodukte des Amino-crotonsäureesters als Derivate der Amino-form aufzufassen seien.

Aus den Beobachtungen ergeben sich für die Imino-form wiederum Exaltationen von unmöglicher Höhe, während die für die Amino-form berechneten Exaltationswerte sehr wohl mit der zugrunde gelegten Struktur und den entsprechenden Werten der Stammsubstanz in Einklang zu bringen sind.

Die Unterschiede sind durch die verschiedene Valenzbeanspruchung der substituierenden Gruppen bedingt. Die Alkyle und Acyle spielen die Rolle von störenden Substituenten, da sie gewissermaßen an dem zentralen Atom eines gehäuft-konjugierten Systems eingreifen und drücken daher die Exaltationen herab. Die untersuchten Substanzen Nr. 4 und 5 weisen in Uebereinstimmung damit geringere Ueberschüsse des Brechungs- und Zerstreuungsvermögens auf als die Stammsubstanz.

Der Benzylamino-crotonsäureäthylester wurde bereits von Brühl optisch untersucht.[3]) Er wurde mit den $E\Sigma$-Werten, die sich unter Zugrundelegung der heutigen theoretischen Werte für die Atom-refraktionen und -dispersionen ergeben, in die Tabelle aufgenommen (Nr. 4). Bei einem Vergleich mit den

1) Auwers u. Eisenlohr, J. pr. (2) **82,** 164 (1911); **84,** 36 (1911).
2) Nach Angaben von Auwers, Ber. **44,** 3531 (1911), berechnet.
3) Z. ph. Ch. **22,** 390 (1897).

anderen N-Substitutionsprodukten des Amino-crotonsäureesters fallen die niedrigen Exaltationen, insbesondere der kleine Dispersionswert, dieses Körpers auf.

Daß im Gegensatz zu den Alkylen und Acylen Phenyl exaltierend wirkt (Nr. 6 u. 7), ist nicht verwunderlich, wenn man bedenkt, daß die eine Doppelbindung des Benzolkerns mit den Restvalenzen des Stickstoffs in Konjugation tritt und dadurch ein gekreuztes konjugiertes System entsteht.

Als weitere Stütze dafür, den β-Amino-crotonsäureester und seine Mono-Substitutionsprodukte als Amino-verbindungen aufzufassen, kann die Tatsache angesehen werden, daß die für diese Form errechneten spezifischen Exaltationen in gutem Einklang stehen mit den optischen Daten des Diäthylamino- und Piperidino-acrylsäureäthylesters, denen offenbar nur die Amino-struktur zukommen kann (Nr. 8 u. 9).

Zweifellos muß auch dem stabilen, bei 53° schmelzenden, Diacetonitril[1]) die Amino-struktur zugeschrieben werden, wie eine Gegenüberstellung der für die beiden Formen errechneten EΣ - Werte und ein Vergleich mit den optischen Daten des β-Amino-crotonsäureesters zeigt:

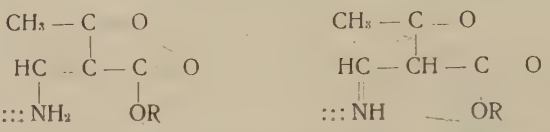
Formel	t°	$E\Sigma_\alpha$	$E\Sigma_D$	$E(\Sigma_\beta - \Sigma_\alpha)$	$E(\Sigma_\gamma - \Sigma_\alpha)$	$E\Sigma_D^{20}$
$CH_3 - C(NH_2) = CH - CN$	13,7	+ 1,49	+ 1,63	+ 82 %	—	+ 1,65
$CH_3 - C(=NH) - CH_2 - CN$	13,7	+ 2,66	+ 2,84	+ 135 %	—	+ 2,85
$CH_3 - C(NH_2) = CH - C(OC_2H_5) = O$	15,4	+ 1,80	+ 2,01	+ 105 %	+ 118 %	+ 2,0

Da sich das stabile Diacetonitril nicht in Lösung (Chinolin) untersuchen ließ, mußte auf eine optische Untersuchung des labilen, bei etwa 80° schmelzenden Produkts verzichtet werden.

Im Anschluß an das stabile Diacetonitril, das also als Nitril der β-Amino-crotonsäure aufzufassen ist, wurde der Formiminoacetessigester, dessen Konstitution zweifelhaft erschien, untersucht. Die Zugehörigkeit dieses Körpers zu der Reihe der bisher untersuchten Substanzen wird besonders augenfällig, wenn man

1) Holzwart, J. pr. (2) **39**, 230 (1889);
E. v. Meyer, J. pr. (2) **52**, 83 (1895).

die beiden für ihn in Frage kommenden Formeln folgendermaßen schreibt:



Während Claisen[1]) dieser Verbindung auf Grund ihrer Eigenschaften und der Bildung bei der Einwirkung von Ammoniak auf Alkoxymethylen-acetessigester die Aminomethylen-struktur zuschreibt, bevorzugt Wieland[2]) neuerdings auf Grund einiger anderer Eigenschaften und der Darstellung aus Acetessigester, Blausäure und Salzsäure die Imin-struktur.

Die beiden tautomeren Formeln unterscheiden sich dadurch voneinander, daß die Aminomethylen-form ein gekreuztes konjugiertes System aus drei Doppelbindungen und den Restvalenzen des Stickstoffs enthält, während die Imino-form nur isolierte Doppelbindungen aufweisen kann. Man muß daher die größeren Exaltationen für eine Verbindung ersterer Konstitution erwarten.

Unter Zugrundelegung der entsprechenden theoretischen Mol-Refraktionen erhält man für die Imino-form Exaltationen von unmöglicher Höhe:

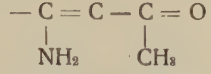
	t°	$E\Sigma_\alpha$	$E\Sigma_D$	$E(\Sigma_\beta-\Sigma_\alpha)$	$E(\Sigma_\gamma-\Sigma_\alpha)$	$E\Sigma_D^{20}$
Imino form	65,3	+ 2,74	+ 2,91	+ 161 %	+ 177 %	+ 2,7
Amino-form	65,3	+ 2,13	+ 2,28	+ 123 %	+ 140 %	+ 2,1

Für die Amino-form ergeben sich dagegen Werte, die sowohl mit der Konstitution zu vereinbaren, als auch mit den optischen Daten der Amino-crotonsäureester-Reihe in Einklang zu bringen sind (Tab. I Nr. 11).

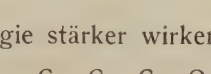
Die im Vergleich zum Amino-crotonsäureäthylester etwas höheren Exaltationen des Formimino-acetessigesters sind durch die Veränderungen bedingt, die das konjugierte System erfahren hat. Man könnte dabei annehmen, daß sie lediglich auf den Ersatz der Methylgruppe durch Wasserstoff zurückzuführen sind. Denn erfahrungsgemäß wirkt eine Seitenkette (Acetyl), die in eine vorhandene Konjugation von Doppelbindungen derart eingreift, daß eine in ihr enthaltene Doppelbindung eine neue Konjugation bildet, auf die Exaltation kaum verändernd ein. Ebenso gut kann jedoch die Steigerung der Exaltationen dadurch bedingt sein, daß durch

1) Ann. **297**, 29 (1897).
2) Ber. **58**, 818 (1925).

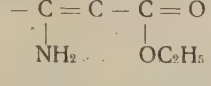
den Eintritt des Acetyls in das Molekül eine Konjugation von der Form



entsteht, die nach Analogie stärker wirken muß als das System



Allerdings sollte die nach dem Schema

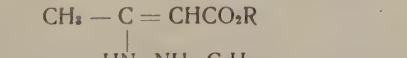


am mittleren C-Atom der Konjugation haftende Carboxäthylgruppe deprimierend wirken. Aber es ist seinerzeit[1]) festgestellt worden, daß die allgemeine Regel in gewissen Fällen Ausnahmen erleidet; die in Tab. I a. a. O. unter Nr. 1 u. 3 verzeichneten Körper bieten ein charakteristisches Beispiel hierfür.

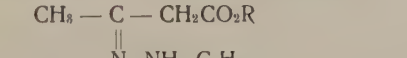
Aus dem optischen Verhalten des Formimino-acetessigesters ist demnach der Schluß zu ziehen, daß ihm die Claisen'sche Formulierung zukommt. Wenn Wieland gegen eine solche Auffassung die Tatsache anführt, daß der Formimino-acetessigester nicht diazotierbar sei, so möchte ich darauf hinweisen, daß auch der β-Amino-crotonsäureester, der nach meinen Untersuchungen zweifellos als Amino-verbindung aufzufassen ist, mit salpetriger Säure keine echte Diazo-verbindung gibt.[2])

b) Phenylhydrazone der Acetessigester.

Analoge tautomere Formeln, wie sie für den Amino-crotonsäureester in Betracht gezogen wurden, müssen auch für das sog. Phenylhydrazon des Acetessigesters erwogen werden:

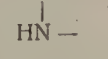


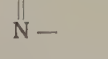
Acetessigester-phenylhydrazid



Acetessigester-phenylhydrazon

Aus den Formelbildern ist ersichtlich, daß sich das Hydrazid und das Hydrazon durch dieselben Atomgruppierungen:





1) v. Auwers, Ann. **415**, 176 ff (1918).
2) Collie, Ann. **226**, 308 (1884);
Euler, Ber. **36**, 390 (1903); Ber. **37**, 47 (1904).

voneinander unterscheiden wie die Amino- von den Imino-verbindungen des Acetessigesters; es war daher anzunehmen, daß sich dieser Unterschied in der Struktur auch spektrochemisch in derselben Weise auswirken würde, daß also die den Amino-verbindungen des Acetessigesters entsprechenden Hydrazide wiederum höhere Exaltationen des Brechungs- und Zerstreuungsvermögens aufweisen würden als die den Imino-körpern jener Gruppe entsprechenden tautomeren Hydrazone.

Man kann jedoch aus der spektrochemischen Untersuchung des tautomeren Acetessigester-phenylhydrazons nur dann einen einwandfreien Schluß auf seine Konstitution ziehen, wenn man eine Vergleichssubstanz zur Verfügung hat, deren Struktur unanfechtbar feststeht. Dies kann zweifellos von dem Phenylhydrazon des Dimethyl-acetessigesters behauptet werden, denn bei der Einwirkung von Phenylhydrazin auf den Dimethyl-acetessigester ist schlechterdings nur die Möglichkeit zur Bildung eines wahren Hydrazons gegeben, da die beiden wanderungsfähigen Wasserstoffatome der Methylengruppe durch Alkylgruppen fixiert sind.

Dagegen kann dem sog. Phenylhydrazon des Monomethyl-acetessigesters, das noch ein solches Wasserstoffatom enthält, sowohl die eine als auch die andere der für das Phenylhydrazon des Esters selbst diskutierten Formen zukommen.

Ein Vergleich der spezifischen Refraktionswerte des Dimethyl-acetessigester-phenylhydrazons (Nr. 14) — auf den Dispersionwert dieser Substanz ist kein besonderer Wert zu legen, was ich im praktischen Teil begründen werde — mit den für die beiden tautomeren Formeln errechneten Daten der Hydrazone des Monomethyl-acetessigesters und des Acetessigesters selbst führt zu dem

Formel	t°	$E\Sigma\alpha$	$E\Sigma D$	$E(\Sigma\beta-\Sigma\alpha)$	$E(\Sigma\gamma-\Sigma\alpha)$	$E\Sigma_D^{20}$
$CH_3-C(=N.NH.C_6H_5)-C(CH_3)_2-C(=O)OC_2H_5$	19,0	+ 0,78	+ 0,85	+ 102 %	—	+ 0,85
$CH_3-C(=N.NH.C_6H_5)-CH(CH_3)-C(=O)OC_2H_5$	16,5	+ 1,57	+ 1,67	+ 67 %	—	+ 1,7
$CH_3-C(=N.NH.C_6H_5)-CH_2-C(=O)OC_2H_5$	64,8	+ *1,64*	+ *1,74*	+ *69%*	—	+ 1,55
$CH_3-C(=NH.NH.C_6H_5)-C(CH_3)-C(=O)OC_2H_5$	16,5	+ 1,32	+ 1,42	+ 67 %	—	+ 1,4
$CH_3-C(=NH.NH.C_6H_5)-CH-C(=O)OC_2H_5$	64,8	+ *1,55*	+ *1,66*	+ *69%*	—	+ 1,5

Schluß, daß die beiden fraglichen Verbindungen unmöglich ebenso gebaut sein können wie die Vergleichssubstanz. Wenn nun aber den fraglichen Körpern die tautomere Hydrazidform zuzuschreiben ist, so müssen sie in ihren optischen Eigenschaften den Amino-crotonsäureestern zu vergleichen sein, deren Konstitution durch meine obigen Untersuchungen als bewiesen angesehen werden kann. In der Tat bestätigt sich diese Schlußfolgerung. Die Uebereinstimmung mit den optischen Daten des β-Benzylamino-crotonsäureesters (Nr. 4), der den Hydraziden in der Struktur zweifellos am nächsten steht, ist besonders gut. In diesem Falle stimmen auch die Dispersionswerte überein (Nr. 12 u. 13), in denen der β-Phenylamino-crotonsäureester von den anderen Derivaten des Amino-crotonsäureesters erheblich abweicht.

Es kann somit als bewiesen gelten, daß die Reaktionsprodukte, die bei der Einwirkung von Phenylhydrazin auf den Acetessigester und den Monomethyl-acetessigester entstehen, keine echten Hydrazone, sondern Phenylhydrazide sind.

c) Amino-acetylaceton und seine N-Alkyl-derivate.

Nach den Ergebnissen der optischen Untersuchung der Amino-crotonsäureester war die Konstitution des Amino-acetylacetons und seiner Alkylierungsprodukte vorauszusehen; sprach doch nichts dagegen, ihnen eine analoge Konstitution zuzuschreiben.

Bei der Auswertung der optischen Beobachtungen kam für den dialkylierten Körper wiederum nur eine Konstitution in Betracht. Von den für die beiden anderen Verbindungen möglichen Amino- und Imino-formen mußte letztere aus denselben Gründen, die bei der Konstitutionsbestimmung der Amino-crotonsäureester maßgebend waren, verworfen werden.

Die unter Zugrundelegung der Amino-form errechneten Exaltationen sind an und für sich mit der den Substanzen damit zugedachten Konstitution vereinbar, wenn sie auch in einem Fall eine Unstimmigkeit aufweisen (s. unten).

Da der Eintritt eines Methyls in ein konjugiertes System eine bei weitem nicht so beträchtliche Störung hervorruft wie eine Carboxäthylgruppe, so sind die Exaltationen des Brechungs- und Zerstreuungsvermögens vom Amino-acetylaceton und seinen Alkylierungsprodukten (Nr. 15—17) bedeutend größer als die der analog gebauten Amino-crotonsäureester.

Das am Stickstoff eintretende Aethyl wirkt als störender Substituent herabsetzend auf die Exaltation, doch liegen wider Erwarten die Werte des Monoäthylamino-acetylacetons nicht in der Mitte zwischen den Konstanten des Amino- und des Diäthylamino-derivats, eine Unstimmigkeit, auf die ich bereits hinwies und die

mich veranlaßte, eine Kontrollbestimmung der Körper auszuführen, die jedoch dieselben Werte ergab. Eine Erklärung für diese Erscheinung vermag ich nicht zu geben.

II. Phenylhydrazone der Aldehyde und Ketone.

Die spektrochemische Untersuchung der sog. tautomeren Acetessigester-phenylhydrazone, die zu der Erkenntnis führte, daß sie keine Hydrazone, sondern Hydrazide seien, veranlaßte mich, auch die Aldehyd- und Keton-phenylhydrazone auf ihre Konstitution hin zu untersuchen.

Wenn es auch wahrscheinlich ist, daß diesen Verbindungen die Struktur echter Hydrazone zukommt, so ist doch ein überzeugender Beweis für diese Ansicht bisher nicht erbracht worden. Auf rein chemischem Wege ist eine unanfechtbare Entscheidung zwischen den beiden Formen mit unseren heutigen Mitteln wohl kaum möglich, dagegen kann sie auf spektrochemischem Wege leicht dadurch herbeigeführt werden, daß man die optischen Konstanten der fraglichen Körper mit denen einer nahe verwandten Substanz bekannter Konstitution vergleicht.

Als Vergleichssubstanz wurde das Phenylhydrazon des Trimethylacetaldehyds ausersehen (Nr. 3), dessen Konstitution einwandfrei feststeht, da die Möglichkeit zur Bildung eines Hydrazids in diesem Falle überhaupt nicht gegeben ist.

Ein Vergleich der optischen Daten der übrigen Substanzen dieser Reihe mit den entsprechenden Werten des Trimethylacetaldehyd-phenylhydrazons berechtigt zu dem Schluß, daß alle Körper dieser Reihe dieselbe Konstitution besitzen, daß also auch die fraglichen Substanzen echte Phenylhydrazone sind. Auf eine nähere Begründung für diesen spektrochemischen Beweis glaube ich hier verzichten zu können, da sie den Schlußfolgerungen entspricht, die ich aus optischen Daten bei der Konstitutionsermittlung der Amino-crotonsäureester und Acetessigester-phenylhydrazide gezogen habe.

Jedoch möchte ich noch auf einige Gesetzmäßigkeiten hinweisen, die sich bei der optischen Untersuchung der Hydrazone ergeben haben. Sowohl innerhalb der Reihe der Hydrazone der Aldehyde als auch der Ketone fallen die Brechungsindices und die Dichten mit steigendem Molekulargewicht. Und zwar gilt das sowohl für die Phenyl- als auch für die Methyl-phenyl-hydrazone. In Verbindung damit sinken jedoch die Werte für die spezifischen Refraktionen und Dispersionen. Andererseits haben von den ververschiedenen Hydrazonen ein und desselben Körpers die Aethylphenylhydrazone die kleinsten, die Phenylhydrazone die größten Dichten und Brechungsindices; die entsprechenden Daten der Methyl-phenylhydrazone liegen etwa in der Mitte. Schließlich zeigen

Tabelle 2. Hydrazone.

Nr.	Formel	t°	Siedep. in Grad.	d_4^{20}	n_{He}^{20}	$E\Sigma\alpha$	$E\Sigma D$	$E(\Sigma_\beta-\Sigma\alpha)$ %	$E(\Sigma_\gamma-\Sigma\alpha)$ %	$E\Sigma_D^{20}$
1	$CH_3 . CH_2 . CH = N . NH . C_6H_5$	18,5	156 (28")	1,005	1,585	+ 2,20	+ 2,33	+ 73	—	+2,3[1])
2	$\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>\!CH . CH = N . NH . C_6H_5$	14,8	127/128 (11")	0,998	1,578	+ 1,91	+ 2,04	+ 68	+ 74	+2,0[1])
3	$\begin{matrix}(CH_3)_3C\\H\end{matrix}\!\!>\!C = N . NH . C_6H_5$	57,3	137 (13")	[0,964]	[1,553]	+ *2,02*	+ *2,14*	+ *75*	—	+1,95
4	$\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>\!C = N . NH . C_6H_5$	17,6	157 (33")	1,011	1,589	+ 2,15	+ 2,29	+ 72	—	+2,3[1])
5	$\begin{matrix}CH_3 . CH_2\\CH_3\end{matrix}\!\!>\!C = N . NH . C_6H_5$	18,2	171 (39")	0,992	1,576	+ 2,01	+ 2,12	+ 69	—	+2,1[1])
6	$\begin{matrix}CH_2 . CH_2\\CH_2 \quad CH_2\end{matrix}\!\!>\!N = N . NH . C_6H_5$	16,0	157/158 (20")	0,983	1,568	+ 1,82	+ 1,94	+ 86	—	+1,95
7	$\begin{matrix}(CH_3)_3C\\CH_3\end{matrix}\!\!>\!C = N . NH . C_6H_5$	17,3	146 (11")	0,965	1,553	+ 1,61	+ 1,71	+ 64	—	+1,7
8	$CH_3 . CH = N . N(CH_3) C_6H_5$	16,4	112 (14")	1,010	1,595	+ 2,30	+ 2,46	+ 82	+ 93	+2,5[1])
9	$CH_3 . CH_2 . CH = N . N(CH_3) C_6H_5$	15,0	151 (26")	0,989	1,580	+ 2,25	+ 2,40	+ 79	+ 82	+2,4[1])
10	$\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>\!C = N . N(CH_3) C_6H_5$	15,7	121 (23")	0,979	1,556	+ 1,42	+ 1,49	+ 48	+ 59	+1,5[1])
11	$\begin{matrix}CH_3 . CH_2\\CH_3\end{matrix}\!\!>\!C = N . N(CH_3) C_6H_5$	18,2	123 (15")	0,966	1,549	+ 1,39	+ 1,48	+ 47	+ 56	+1,5[1])
12	$\begin{matrix}CH_3 . CH_2\\CH_3 . CH_2\end{matrix}\!\!>\!C = N . N(CH_3) C_6H_5$	14,8	126 (11")	0,961	1,543	+ 1,16	+ 1,23	+ 42	+ 43	+1,2[1])
13	$CH_3 . CH = N . N(C_2H_5) C_6H_5$	15,2	114 (11")	0,994	1,582	+ 2,09	+ 2,24	+ 81	+ 91	+2,2[1])
14	$\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>\!C \quad N . N(C_2H_5) C_6H_5$	14,5	99 (13")	0,962	1,542	+ 1,18	+ 1,24	+ 39	+ 44	+1,25[1])
15	$\begin{matrix}(CH_3)_3C\\H\end{matrix}\!\!>\!C = O$	16,8	73/74	0,785	1,378	+ 0,01	+ 0,01	± 0	+ 2	± 0

1) Diese Bestimmungen verdanke ich einer privaten Mitteilung von Herrn Geh. v. Auwers.

bemerkenswerterweise die Methyl-phenylhydrazone der Ketone beträchtlich kleinere Brechungsindices und in Verbindung damit niedrigere Mol-Refraktionen und -Dispersionen als die entsprechenden Aldehyd-methyl-phenylhydrazone, während die einfachen Phenylhydrazone der Ketone sich kaum von den Aldehyd-phenylhydrazonen unterscheiden. Die niedrigsten spezifischen Exaltationen unter den Keton-phenylhydrazonen weisen die Aethyl-phenylhydrazone auf.

Sämtliche in der Tabelle angeführten Hydrazone unterwerfen sich den erörterten Gesetzmäßigkeiten, so daß man wohl annehmen darf, daß den aufgestellten Regeln innerhalb der Hydrazone eine allgemeine Bedeutung zukommt.

Bei der Untersuchung der Hydrazone wurden auch die optischen Daten des Trimethylacetaldehyds bestimmt, die am Schluß der Tabelle 2 wiedergegeben werden (Nr. 15). Der Aldehyd zeigt, wie vorauszusehen war, ein ganz normales optisches Verhalten.

III. Aromatische Amine und Aminobenzoesäureester.

Die aromatischen Amine und ihre Derivate sind schon wiederholt Gegenstand refraktometrischer Untersuchungen gewesen. Besonders eingehend sind die optischen Veränderungen studiert worden, die das Anilin[1]) und die tertiären aromatischen Amine[2]) durch den Eintritt eines Halogens in den Kern erleiden; auch der Einfluß von Alkylgruppen auf das Dimethylanilin ist mehr oder weniger bekannt.[2]) Indessen ist die optische Wirkung einer Carboxalkylgruppe auf die verschiedenen Amine lediglich in bezug auf die ortho-Stellung erforscht worden.[3])

Meine Aufgabe bestand nun darin, den Einfluß der Carboxalkylgruppe auf die aromatischen Amine genauer zu studieren. Im übrigen habe ich mich innerhalb dieser Gruppe darauf beschränkt, einige Beiträge zu dem optischen Verhalten der Dimethylaniline zu liefern.

Die Ergebnisse meiner Beobachtungen können indessen nicht erklärt werden, ohne Bezug zu nehmen auf das spektrochemische Verhalten der ihnen zugrunde liegenden Amine selbst. Dieses soll daher zunächst erläutert werden.

Im Gegensatz zum Benzol weisen das Anilin und seine beiden N-Methylierungsprodukte beträchtliche Ueberschüsse im Brechungs- und Zerstreuungsvermögen auf, wie eine Gegenüberstellung der betreffenden Werte zeigt:

---

1) v. Auwers u. Kraul, Z. ph. Ch. **116,** 438 (1925).
2) Ley u. Pfeiffer, Ber. **54,** 369 (1921);
v. Auwers u. Krollpfeiffer, Ann. **430,** 241 (1923).
3) Schmidt, Ber. **36,** 2476 (1903);
Brühl, Ber. **36,** 3640 (1903).

Name	t^0	$E\Sigma\alpha$	$E\Sigma_D$	$E(\Sigma\beta-\Sigma\alpha)$	$E(\Sigma\gamma-\Sigma\alpha)$	$E\Sigma_D^{20}$
Benzol	16,0	− 0,18	− 0,18	+ 6%	+ 7%	− 0,15 [1])
Anilin	24,4	+ 0,81	+ 0,88	+ 36%	+ 71%	+ 0,9 [2])
Monometylanilin	21,2	+ 1,01	+ 1,08	+ 40%	+ 46%	+ 1,1 [3])
Dimethylanilin	20,0	+ 1,06	+ 1,15	+ 48%	+ 58%	+ 1,15 [4])

Natürlich ist das Auftreten der Exaltationen in den drei Fällen auf ein und dieselbe Ursache zurückzuführen. Es erklärt sich daraus, daß die ursprüngliche Neutralisation der Doppelbindungen im Benzolkern durch den Eintritt der mehr oder weniger ungesättigten stickstoffhaltigen Gruppe aufgehoben wird, und die jener Gruppe benachbarte Doppelbindung eine sog. „Kryptokonjugation" mit den Restvalenzen des Stickstoffs bildet, die ebenso wie eine echte Konjugation Exaltationen hervorzurufen vermag. Bemerkenswert ist, daß das Mono- und Dimethylanilin noch größere Ueberschüsse im spezifischen Brechungs- und Zerstreuungsvermögen zeigen als das Anilin.

Wenn nun außer einer stickstoffhaltigen Gruppe noch weitere Substituenten in den Kern des Benzols eintreten, so hängt deren Wirkung von ihrer Stellung ab. Schon Ley und Pfeiffer beobachteten, daß ortho-substituierte Dialkylamine regelmäßig abnorm niedrige Molekular-refraktionen und -dispersionen besitzen, während die optischen Konstanten der Dialkylaniline durch den Eintritt von Substituenten in die übrigen Stellungen des Kerns kaum beeinflußt werden.

Auf die optische Anomalie des Dimethyl-o-toluidins gegenüber seinen Isomeren, eines der Beispiele, die Ley und Pfeiffer für diese Erscheinung anführen, hat indessen bereits Perkin sen.[5]) gelegentlich seiner Untersuchungen über die Molekularrotation organischer Verbindungen hingewiesen.

Da ich die Dimethyl-toluidine im folgenden zu Vergleichszwecken benötige, habe ich die optischen Bestimmungen jener Forscher wiederholt und mit den neuen Daten, welche die Beobachtungen vollauf bestätigen, in die Tabelle der von mir untersuchten Substanzen dieser Gruppe aufgenommen.

1) Landolt u. Jahn, Z. ph. Ch. **10,** 303 (1892); v. Auwers, Ann. **415,** 129 (1918).
2) v. Auwers u. Kraul, Z. ph. Ch. **116,** 439 (1925).
3) aus Beobachtungen von Brühl, Z. ph. Ch. **16,** 216 (1895) berechnet.
4) Ley u. Pfeiffer, Ber. **54,** 369 (1921); v. Auwers u. Krollpfeiffer, Ann. **430,** 241 (1923).
5) Journ. chem. Soc. **69,** 1108, 1137 ff. (1896).

Tabelle 3. Aromatische Amine und Aminobenzoesäureester.

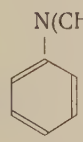
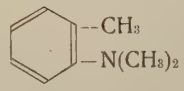
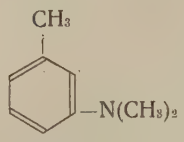
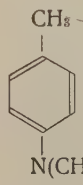
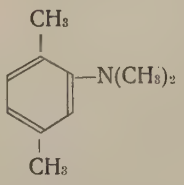
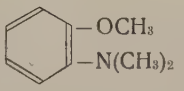
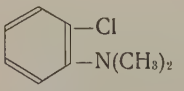
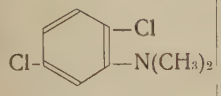
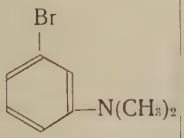
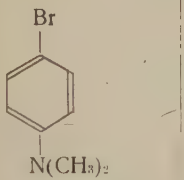
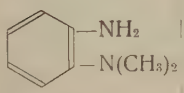
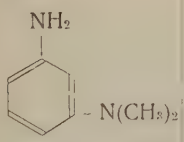
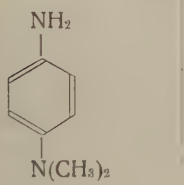
Nr.	Formel	t°	Siedep. in Grad.	d_4^{20}	n_{He}^{20}	$E\Sigma\alpha$	$E\Sigma D$	$E(\Sigma\beta-\Sigma\alpha)$	$E(\Sigma\gamma-\Sigma\alpha)$	$E\Sigma_D^{20}$
1		21,9	193	0,957	1,558	+ 102	+ 1,10	+ 47 %	—	+ 1,1
2		24,7	183	0,929	1,527	+ 0,42	+ 0,47	+ 23 %	—	— 0,5
3		22,9	210	0,941	1,549	+ 1,07	+ 1,17	+ 48 %	—	+ 1,2
4		21,3	94/95 (16")	0,937	1,546	+ 1,09	+ 1,18	+ 50 %	—	+ 1,2
5		19,7	196	0,918	1,523	+ 0,56	+ 0,60	+ 25 %	—	+ 0,6
6		19,2	214/215	1,018	1,542	+ 0,57	+ 0,63	+ 37 %	—	+ 0,6
7		21,3	207/208	1,107	1,552	+ 0,33	+ 0,37	+ 27 %	—	+ 0,4
8		99,5	230/231	[1,124]	[1,575]	+ *1,26*	+ *1,36*	+ *59* %	—	+ 1,05

Tabelle 3. Aromatische Amine und Aminobenzoesäureester. Forts. 1.

Nr.	Formel	t°	Siedep. in Grad.	d_4^{20}	n_{He}^{20}	$E\Sigma\alpha$	$E\Sigma D$	$E(\Sigma\beta-\Sigma\alpha)$	$E(\Sigma\gamma-\Sigma\alpha)$	$E\Sigma_D^{20}$
9		20,7	122/123 (20")	1,243	1,571	+ 0,47	+ 0,53	+ 35 %	—	+ 0,5
10		19,1	131 (16")	1,356	1,589	+ 1,49	+ 1,59	+ 60 %	—	+ 1,6
11		99,5	128/129	[1,410]	[1,603]	+ *1,08*	+ *1,15*	+ *57 %*	—	+ 0,85
12		17,3	101 (14")	1,013	1,568	+ 0,70	+ 0,77	+ 35 %	+ 44 %	+ 0,8
13		21,6	146 (13")	1,050	1,612	+ 1,48	+ 1,60	+ 58 %	+ 65 %	+ 1,6
14		57,1	132 (13")	[1,041]	[1,596]	+ *1,38*	+ *1,51*	+ *65 %*	—	+ 1,3

Bei einem Vergleich der drei isomeren Dimethyl-toluidine (Nr. 2, 3 u. 4) mit dem Dimethylanilin (Nr. 1) kommt das gesonderte Verhalten des ortho-Produkts klar zum Ausdruck. Mit einer Erniedrigung der optischen Konstanten ist ein Sinken des Siedepunkts und eine Abnahme der Dichte verbunden, Erscheinungen, die erfahrungsgemäß oft Hand in Hand gehen. Das genannte Beispiel zeigt ferner, daß die meta- und para-ständigen Alkylgruppen nur von geringem optischen Einfluß sind, wie es die Theorie erfordert.

Eine analoge optische Anomalie in der Naphtalinreihe weisen die Alkyl-α-naphtylamine gegenüber den β-Isomeren auf, worauf

als erster ebenfalls Perkin sen.[1]) hingewiesen hat. In obiger allgemeiner Form kann diese Erscheinung jedoch erst nach den Untersuchungen von v. Auwers und Krollpfeiffer[2]) über „spektrochemische Eigenart und Konstitution des Naphtalins" ausgesprochen werden. Da die Dialkyl-α-naphthylamine strukturell auch als ortho-substituierte tertiäre aromatische Amine aufgefaßt werden können, ist diese Analogie erklärlich.

Auch das optische Verhalten mehrfach alkylierter Dialkylaniline läßt sich mit der oben entwickelten Theorie vereinbaren. Sobald eine der Alkylgruppen in der ortho-Stellung steht, weisen diese Substanzen auffallend niedrige optische Daten auf, während die Substituenten in den übrigen Stellungen ohne Einfluß sind, wofür Ley und Pfeiffer mehrere Beispiele gegeben haben.[3]) Eine weitere Bestätigung dieser Erscheinungen kann in dem optischen Verhalten des von mir untersuchten Dimethyl-p-xylidins (Nr. 5) erblickt werden. Ein Vergleich mit dem Dimethyl-m-toluidin lehrt, daß die Erniedrigung auch hier einer ortho-ständigen Methylgruppe zuzuschreiben ist.

Außer dem ortho-ständigen Methyl wirken noch verschiedene andere in dieselbe Stellung eintretende Substituenten herabsetzend auf die Exaltationen des Dimethylanilins. Nach Ansicht von v. Auwers und Krollpfeiffer kommt eine solche Wirkung auch der in die ortho-Stellung eintretenden Methoxygruppe zu[4]), wofür ich ein weiteres Beispiel in dem o-Methoxy-dimethylanilin (Nr. 6) anführen kann.

In demselben Sinne äußert sich ferner die Anwesenheit eines ortho-ständigen Chlors (Nr. 7). Bemerkenswert ist, daß es hier die spezifischen Exaltationen bedeutend stärker herabdrückt als in dem Molekül des Anilins, wo es sich selbst in dieser Stellung kaum bemerkbar macht. Das o-Chlor-dimethylanilin schließt sich mit seinen spezifischen Refraktions- und Dispersionskonstanten den anderen ortho-substituierten Dimethylanilinen gut an und wurde als Beleg für das abnorme optische Verhalten dieser Körper bereits von Ley und Pfeiffer angeführt, deren Beobachtungen ich auch in diesem Fall bestätigen konnte. In den anderen Stellungen des Kerns ist die Wirkung des Chlors nicht so groß (Nr. 8). Im Einklang damit steht, daß das 2,5-Chlor-dimethylanilin (Nr. 9) etwas höhere spezifische Werte als das o-Chlor-dimethylanilin aufweist.

Aehnlich wie ein para-ständiges Chlor wirkt auch ein in dieselbe Stellung des Dimethylanilins eintretendes Brom (Nr. 11). Dagegen ruft ein in die meta-Stellung des Dimethylanilins eintretendes Brom eine Exaltation hervor (Nr. 10). Ein solches Verhalten dieses Elements steht in direktem Gegensatz zu seinem optischen Verhalten im Molekül des Anilins, in dem es auch in der meta-

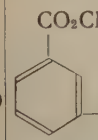
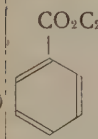
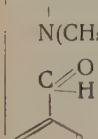
1) Journ. chem. Soc. **69,** 1108, 1137 ff (1896).
2) Ann. **430,** 241 (1923).
3) Ber. **54,** 369 ff (1921).
4) Ann. **430,** 241 (1923).

Stellung die Ueberschüsse des Brechungs- und Zerstreuungsvermögens in merkbarer Weise herabsetzt. Ob diese Anomalie etwa in der Beschaffenheit des untersuchten Präparates ihre Ursache hat, konnte noch nicht festgestellt werden.

Auch die Amino-dimethylaniline unterwerfen sich den oben erwähnten Gesetzmäßigkeiten (Nr. 12—14).

Wesentlich anders liegen indessen die optischen Verhältnisse, wenn in den Kern eines aromatischen Amins ein Substituent eintritt, der eine aktive Konjugation mit einer Doppelbindung des Kerns zu bilden vermag. Zu dieser Art von Substituenten gehört bekanntlich auch die Carboxalkylgruppe, deren Einfluß auf die optischen Konstanten der aromatischen Amine im folgenden betrachtet werden soll. Die Ergebnisse der dazu erforderlichen Beobachtungen, die einen Teil der isomeren Aminobenzoesäure-methylester und ihrer N-Alkylierungsprodukte umfassen, sind tabellarisch zusammengestellt (Tab. 3 Nr. 15—20):

Tabelle 3. Aromatische Amine und Aminobenzoesäureester. Forts. 2.

Nr.	Formel	t°	Siedep. in Grad.	d_4^{20}	n_{He}^{20}	$E\Sigma\alpha$	$E\Sigma D$	$E(\Sigma\beta-\Sigma\alpha)$	$E(\Sigma\gamma-\Sigma\alpha)$	$E\Sigma_D^{20}$
15		18,6	132 (15")	1,167	1,583	+ 1,58	+ 1,73	+ 105 %	+ 132 %	+ 1,75
16		20,3	130 (13")	1,130	1,580	+ 1,76	+ 1,96	+ 140 %	+ 147 %	+ 1,9
17		18,7	130 (13")	1,096	1,557	+ 1,15	+ 1,27	+ 80 %	—	+ 1,3
18		99,7	—	[1,155]	[1,613]	+ *1,67*	+ *1,81*	+ *96 %*	—	+ 1,5
19		21,0	153 (18")	1,101	1,561	+ 1,19	+ 1,31	+ 80 %	—	+ 1,3
20		99,7	190 191 (14")	[1,083]	[1,580]	+ *2,56*	+ *2,79*	+ *146 %*	—	+ 2,5
21		99,9	165 (13")	[1,099]	[1,660]	+ *4,35*	+ *4,83*	+ *283 %*	—	+ 4,5

Ueber den Anthranilsäure-methylester und sein Mono-methylierungsprodukt liegen auch ältere Bestimmungen vor.

Rechnet man diese unter Zugrundelegung der Eisenlohr'schen Atomrefraktionen und der neuen Stickstoffwerte um, so zeigt sich eine bemerkenswerte Uebereinstimmung beider Beobachtungsreihen.

Name	t°	d_4^t	$E\Sigma_D$	Beobachter
Anthranilsäure-methylester	18,6	1,1682	+ 1,77	O. Schmidt[1])
	18,6	1,1684	+ 1,73	eigene Beobachtung
Methylanthranilsäure-methylester	12,3	1,1348	+ 1,99	O. Schmidt[1])
	20,3	1,1295	+ 1,96	eigene Beobachtung

Ein Vergleich der verschiedenen Verbindungen dieser Reihe mit den ihnen jeweils zugrunde liegenden Aminen lehrt, daß durch die in die ortho-Stellung derselben eintretende Carboxalkylgruppe eine Erhöhung der Exaltationen hervorgerufen wird, wenn sich die Erhöhung auch nur in dem Zerstreuungsvermögen deutlich ausdrückt (Nr. 15—18). Es gibt indessen viele Fälle, in denen sich eine Veränderung im Molekül nur einseitig in dem Dispersionsvermögen auswirkt. Daß eine Exaltation solcher Art auch durch eine in die ortho-Stellung des Dimethylanilins eintretende CO_2CH_3-Gruppe herbeigeführt wird, ist insofern besonders bemerkenswert, als sich die ortho-substituierten Dialkylaniline im allgemeinen durch ihre im Vergleich zu den Dialkylaminen abnorm niedrigen optischen Daten auszeichnen, eine Erscheinung, die oben näher dargelegt wurde. Es ist jedoch nicht verwunderlich, daß die eine aktive Konjugation schaffenden Substituenten in diesem Falle in entgegengesetzter Richtung wirken.

Ebenso weisen auch die isomeren Ester der meta- und para-Reihe gegenüber den betreffenden Bezugskörpern Erhöhungen des Zerstreuungsvermögens auf (Nr. 19 u. 20). In der para-Reihe drückt sich der Einfluß der Carboxymethylgruppe auch in dem Brechungsvermögen auffallend deutlich aus (Nr. 20), während er sich im allgemeinen in den Dispersionswerten weniger bemerkbar macht.

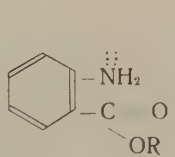
Betrachtet man nun das optische Verhalten sämtlicher Aminobenzoesäureester von dem umgekehrten Standpunkt aus, indem man vom Benzoesäureester ausgeht und dann den Einfluß der verschiedenen stickstoffhaltigen Gruppen auf die optischen Konstanten dieses Körpers prüft, so zeigen diese Substituenten in ihrer

1). Ber. **36**, 2476 (1903); Z. ph. Ch. **58**, 524 (1907).

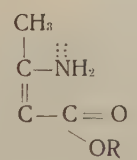
optischen Wirksamkeit eine Aehnlichkeit mit der Hydroxylgruppe insofern, als der Einfluß der Stellung bei beiden der gleiche ist, jedoch wirken die basischen Gruppen viel stärker exaltierend als Hydroxyl.

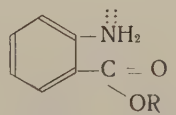
Name	t^0	$E\Sigma\alpha$	$E\Sigma D$	$E(\Sigma\beta-\Sigma\alpha)$	$E(\Sigma\gamma-\Sigma\alpha)$	$E\Sigma_D^{20}$
Benzoesäure-äthylester	17,3	+ 0,43	+ 0,49	+ 26 %	+ 26 %	+0,5[1])
Salicylsäure-äthylester	14,4	+ 0,84	+ 0,90	+ 56 %	+ 64 %	+0,9[1])
p-Oxy-benzoesäure-propylester	102,1	*+ 1,45*	*+ 1,53*	*+ 61 %*		+1,25[1])
o-Dimethylamino-benzoesäure-methylester	18,7	+ 1,15	+ 1,27	+ 80 %	—	+ 1,3
p-Dimethylamino-benzoesäure-äthylester	99,7	*+ 2,56*	*+ 2,79*	+ 146 %	—	+ 2,5

Die o-Aminobenzoesäureester kann man spektrochemisch auch mit den β-Amino-crotonsäureestern vergleichen, worauf bereits Brühl in seinen Arbeiten über die Spektrochemie des Stickstoffs hingewiesen hat.[2]) Natürlich muß man dann annehmen, daß die eine Doppelbindung des Benzolkerns zwischen den beiden Substituenten liegt (I).



I





II

Durch die Angliederung eines Systems von zwei konjugierten Lückenbindungen, die sich mit der Doppelbindung des Amino-crotonsäureesters zu einem Benzolkern vereinigen, werden die Restaffinitäten des Amino-crotonsäureesters natürlich teilweise abgesättigt, wodurch sich die niedrigeren spezifischen Refraktions- und Dispersionswerte zwanglos erklären. Nimmt man dagegen die andere Verteilung der Doppelbindungen auf den Benzolkern an (II), so sind die Ueberschüsse der Anthranilsäureester gegenüber dem Benzoesäureester auf Rechnung zweier aktueller Konjugationen zu setzen.

Zweifellos enthalten auch die m- und p-Aminobenzoesäureester zwei solcher aktiver Konjugationen, mit deren Auftreten die Exalta-

1) v. Auwers u. Heimke, Ber. **61**, 1033 (1928).
2) **Ber. 36,** 3639 (1903).

tionen sicherlich zusammenhängen. Mag man nun die Doppelbindungen auf den Benzolkern verteilen wie man will, stets liegen die beiden Systeme in den meta-Derivaten isoliert voneinander. Man wird daher für die Exaltationen dieser Produkte lediglich die beiden aktiven Konjugationen verantwortlich machen können. Da die Anthranilsäureester ähnlich hohe Ueberschüsse aufweisen, liegt es nahe, deren Entstehung auf die gleiche Ursache zurückzuführen. Eine Entscheidung zwischen den beiden Erklärungen für die Exaltationen der meta-Derivate soll jedoch nicht getroffen werden.

Das gesonderte Verhalten der para-Aminobenzoesäureester ist nun dadurch bedingt, daß die beiden aktiven Konjugationen in diesem Falle miteinander eine fortlaufende Konjugation von nicht weniger als vier Doppelbindungen bilden, wenn man die vierte und fünfte Valenz des Stickstoffs hinzurechnet. Die Entstehung eines derartigen Systems ist durch den Eintritt derselben Substituenten in die ortho- und meta-Stellung nicht möglich. Es ist daher nicht verwunderlich, daß die verschiedenen para-ständigen Gruppen die höchsten Exaltationen hervorrufen.

Umgekehrt ist natürlich auch wiederum die Wirkung einer Carboxymethylgruppe auf die Aniline in dieser Stellung am größten. Wie vorauszusehen war, wirkt eine Aldehydgruppe noch bedeutend stärker exaltierend als eine CO_2CH_3-Gruppe. Tritt diese in die para-Stellung zu einer Dimethylaminogruppe ein (Nr. 21), so nehmen die Ueberschüsse Werte an, wie wir sie in aliphatischen Substanzen beobachten, die gleichfalls eine fortlaufende Kette von vier Doppelbindungen enthalten.

Im Grunde genommen bilden alle diese Erscheinungen lediglich eine Bestätigung der bei den entsprechenden hydroxylhaltigen Substanzen aufgefundenen Gesetzmäßigkeiten. Jedoch vermag der Stickstoff infolge seines stärker ungesättigten Charakters noch höhere Exaltationen hervorzurufen als der Hydroxylsauerstoff.

Das charakteristische spektrochemische Verhalten der para-Verbindungen kann in dieser Körperklasse für Konstitutionsbestimmungen insofern wichtig sein, als die para-Derivate ohne weiteres an ihren hohen optischen Konstanten erkannt werden können.

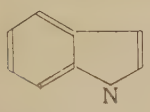
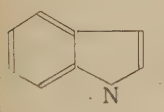
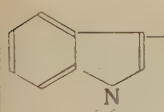
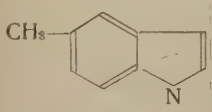
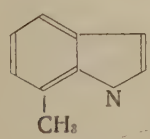
IV. Indole.

Obwohl die Gruppe des Indols chemisch gründlich erforscht ist, liegen spektrochemische Bestimmungen bisher nicht vor. Auch ich habe nur das Indol selbst und die kürzlich von Kruber[1]) im Steinkohlenteer aufgefundenen vier Monomethyl-indole, das 2-, 3-, 5- und 7-Methyl-indol, untersucht, die bis auf das bis dahin unbekannte 7-Methyl-indol bereits früher auf synthetischem Wege erhalten wurden. In Anbetracht des geringfügigen Beobach-

1) Ber. **59**, 2752 (1926).

tungsmaterials ist über das spektrochemische Verhalten dieser Gruppe vorläufig nicht viel zu sagen.

Tabelle 4. Indole.

Nr.	Formel	t°	Siedep. in Grad.	d_4^{100}	n_{He}^{101}	$E\Sigma\alpha$	$E\Sigma D$	$E(\Sigma\beta-\Sigma\alpha)$ %	$E(\Sigma\gamma-\Sigma\alpha)$ %	$E\Sigma_D^{20}$
1		56,7	253	[1,030]	[1,593]	+ *1,21*	+ *1,30*	+ *41*	—	+ 1,2
2		78,4	271 272	[1,012]	[1,585]	*1,46*	*1,56*	*48*	—	+ 1,3
3		99,6	265	1,003	1,574	+ *1,44*	+ *1,53*	+ *48*	—	+ 1,25
4		78,3	267	[1,000]	[1,575]	+ *1,39*	+ *1,48*	+ *46*	—	+ 1,25
5		99,6	266	1,020	1,583	+ *1,34*	+ *1,42*	+ *43*	+ *50*	+ 1,15

Ein Vergleich mit dem Pyrrol, dessen optische Werte einer Arbeit von v. Auwers und Kohlhaas[1]) entnommen sind

Name	t°	$E\Sigma\alpha$	$E\Sigma D$	$E(\Sigma\beta-\Sigma\alpha)$	$E(\Sigma\gamma-\Sigma\alpha)$
Pyrrol	13,9	— 0,46	— 0,49	— 2%	— 3%

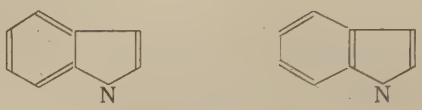
lehrt, daß auch in dieser Körperklasse die Depressionen der Stammsubstanz durch die Angliederung eines Benzolrings in ziemlich kräftige Exaltationen verwandelt werden. Aehnliche Erhöhungen in den optischen Daten weisen die Indene, Cumarone und Thionaphtene im Vergleich zu ihren Stammkörpern auf.

Die untersuchten Indol-Homologen, die sich also lediglich durch die Stellung der Methylgruppe voneinander unterscheiden, zeigen Refraktions- und Dispersionswerte, die so nahe beieinander

1) Ann. **437**, 40 (1924).

liegen, daß sie sich sogar innerhalb der für ein und dieselbe Substanz zulässigen Fehlergrenzen bewegen. Mit anderen Worten: es macht keinen Unterschied, ob der Eintritt eines Alkyls in der stickstoffhaltigen oder stickstofffreien Hälfte des Molekühls erfolgt. Daraus könnte man den Schluß ziehen wollen, daß auch das Indolmolekül nicht aus zwei Hälften mit einer Art Sondercharakter besteht, sondern daß seine Doppelbindungen ein in sich zusammenhängendes, einheitliches System bilden.

Von den beiden für die Indol-Homologen und für das Indol selbst in Betracht kommenden Strukturformeln



wäre demnach der ersten der Vorzug zu geben; jedoch kann man nicht sagen, daß die beobachteten Erscheinungen mit der zweiten Formel unvereinbar seien. Da zudem die Möglichkeit besteht, daß beide Formeln dauernd ineinander übergehen, also ein Gleichgewicht zwischen ihnen besteht, wird man darauf verzichten, aus den optischen Daten der Indole eine bestimmte Strukturformel für sie abzuleiten.

Das gleiche optische Verhalten der Py- und Bz-Methylindole steht nicht ohne Analogie da. Wie bei den Methylindolen ist auch die Stellung eines Alkyls bei den Alkylchinolinen im allgemeinen von geringem optischen Einfluß, wie v. Auwers und Kraul[1]) zeigen konnten.

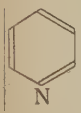
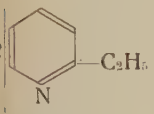
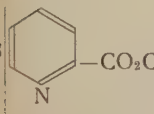
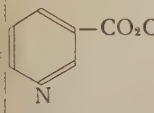
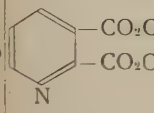
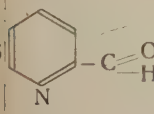
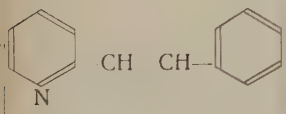
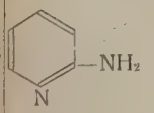
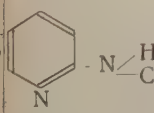
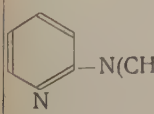
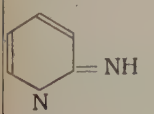
In solchen Fällen kann natürlich auch die Spektrochemie nicht zur Entscheidung von Fragen der Ortsisomerie herangezogen werden.

V. Pyridinderivate.

Das Pyridin und seine Homologen sind bereits von v. Auwers und Kraul[2]) optisch untersucht worden. Ihre Beobachtungen führten zu dem Ergebnis, daß das Pyridin selbst auffallend starke Depressionen im Brechungsvermögen zeigt (Tab. 5 Nr. 1), eine Eigenschaft, die bekanntlich den meisten heterozyklischen Verbindungen eigen ist. Ferner ergab sich, daß diese Depressionen des Pyridins durch den Eintritt eines Alkyls an beliebiger Stelle des Ringes beträchtlich abgeschwächt werden (Nr. 2) und diese Wirkung mit der Zahl der Substituenten zunimmt. Im Dispersionsvermögen dagegen erscheinen nach den Untersuchungen jener Forscher sowohl das Pyridin selbst als auch seine Homologen als Körper mit annähernd normaler Dispersion.

1) Z. ph. Ch. **116,** 454 (1925).
2) Z. ph. Ch. **116,** 448 (1925).

Tabelle 5. Pyridinderivate.

Nr.	Formel	t°	Siedep. in Grad.	d_4^{20}	n_{He}^{20}	$E\Sigma\alpha$	$E\Sigma D$	$E(\Sigma_\beta-\Sigma\alpha)$ %	$E(\Sigma_\gamma-\Sigma\alpha)$ %	$E\Sigma_D^{20}$
1		21,0	116	0,982	1,510	— 1,34	- 1,39	± 0	— 1	1,4[1])
2		12,6	148	0,938	1,498	— 0,86	— 0,88	+ 4	+ 5	— 0,9[1])
3		20,0	119/120 (18")	1,119	1,507	— 0,34	— 0,32	+ 15	+ 16	— 0,3
4		20,0	104 (20")	1,108	1,499	—0,40	— 0,40	+ 14	+ 14	— 0,4
5		20,2	188 (15")	1,158	1,496	+ 0,06	+ 0,06	+ 17		+ 0,1
6		18,5	62/63 (13-14")	1,126	1,538	— 0,02	+ 0,01	+ 28	+ 31	± 0 [2])
7		100,0	324/325	[1,088]	[1,674]	+ *4,01*	+ *4,34*	+ *175*		+ 4,0
8		64,5	102 (12")	[1,113]	[1,593]	+ *0,34*	+ *0,41*	+ *43*		+ 0,2
9		17,7	200/201	1,069	1,576	+ 0,01	0,07	+ 48	+ 60	+ 0,1
10		17,7	196	1,017	1,562	+ 0,38	0,47	+ 55	+ 68	+ 0,5
11		19,8	104 (14")	1,080	1,612	+ 1,74	+ 1,94	+ 75		+ 1,9

1) v. Auwers u. Kraul, Z. ph. Ch. **116,** 449 (1925).
2) Nach Beobachtungen von Lénárt, Ann. **410,** 96 (1915), berechnet.

Meine Bestimmungen umfassen nun einige Derivate des Pyridins mit Substituenten, die im Gegensatz zu den Alkylen durch ihren Eintritt in den Kern des Pyridins eine aktive oder Kryptokonjugation zu bilden vermögen. Von solchen Substituenten durfte man erwarten, daß sie eine bedeutend stärkere optische Wirkung als die Alkyle hervorrufen würden, was durch meine Beobachtungen durchweg bestätigt wird. Zu Vergleichszwecken wurden die optischen Daten des Pyridins und eines seiner Homologen mit in die Tabelle der untersuchten Pyridine aufgenommen.

Aus dieser Tabelle ersieht man, daß auch eine in die α- oder β-Stellung des Pyridins eintretende Carboxyäthylgruppe noch nicht die Depression im Brechungsvermögen dieses Körpers ganz aufzuheben vermag, während sie im Dispersionsvermögen, wenn auch nur geringe, Exaltationen hervorruft (Nr. 3 u. 4). Die optische Wirkung einer Carboxyäthylgruppe steht also in vollem Einklang mit dem Charakter der Stammsubstanz. Zwei solcher Gruppen wirken ebenso wie zwei Alkylgruppen stärker und verwandeln das Pyridin in einen Körper von normalem Brechungsvermögen und schwach erhöhter Dispersion (Nr. 5).

Ueberraschenderweise vermag auch eine α-ständige Aldehydgruppe die optischen Werte des Pyridins nicht viel stärker heraufzusetzen als eine Carboxymethylgruppe (Nr. 6), während sie bekanntlich im allgemeinen prozentual erheblich stärker wirkt.

Eine besondere Besprechung erfordert das α-Aminopyridin, da dieses theoretisch in zwei tautomeren Formen zu existieren vermag, die folgenden Strukturen entsprechen:

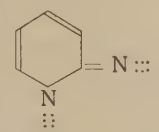
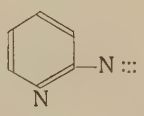
Die beiden Formeln werden als α-Amino-pyridin- resp. α-Pyridon-imidform bezeichnet.

Die Synthese und die Eigenschaften des α-Aminopyridins sind zweifellos mit beiden Formeln vereinbar und können daher keinen Anhalt für die Bestimmung der Konstitution bieten. Auch die optische Untersuchung vermag hier, wie eine Gegenüberstellung der für die beiden Formen errechneten optischen Daten zeigt,

	t°	$E\Sigma_\alpha$	$E\Sigma_D$	$E(\Sigma_\beta - \Sigma_\alpha)$	$E(\Sigma_\gamma - \Sigma_\alpha)$	$E\Sigma_D^{20}$
Amino-form	64,5	+ *0,34*	+ *0,41*	+ *43%*	—	+ 0,2
Imino-form	64,5	+ *1,22*	+ *1,34*	+ *54%*	—	+ 1,15

ohne weiteres keine Entscheidung zu treffen. Erst nachdem Tschitschibabin Derivate beider Formen darzustellen lehrte[1]), die sich in ihren Eigenschaften so sehr voneinander unterscheiden, daß es auf Grund derselben möglich war, auch ihre Konstitution festzustellen, konnte man hoffen, durch eine optische Untersuchung der beiden Substanzreihen und einen Vergleich mit den Werten des α-Aminopyridins die Konstitution desselben endgültig festzustellen.

Denn in bezug auf die spektrochemische Wirkung unterscheiden sich die beiden Grundformen ganz wesentlich voneinander. Die Pyridonimid-form (I) weist ein fortlaufendes konjugiertes System von zwei Doppelbindungen des Kerns und einer Kohlenstoff-Stickstoff-Lückenbindung auf, dessen exaltierende Wirkung noch durch die Restvalenzen der beiden Stickstoffatome verstärkt wird, insbesondere durch die Restvalenzen des Kernstickstoffs, die in Konjugation zu dem System stehen.

I  II 

Zwar enthält auch die Amino-form (II) ein konjugiertes System. Jedoch besteht dieses aus drei Doppelbindungen eines Kerns und ist daher zum Teil in sich abgesättigt, wenn auch nicht in dem Maße wie im Pyridin selbst, denn durch den Substituenten wird natürlich die innere Absättigung teilweise aufgehoben.

Auf Grund dieser Betrachtung konnte man voraussehen, daß die am Kernstickstoff alkylierten Verbindungen bedeutend höhere Refraktionen und Dispersionen aufweisen würden als die wahren Aminoderivate, was durch meine Beobachtungen bestätigt wird.

Für den Vergleich stehen indessen auf seiten der Derivate der Pyridonimid-form nur die optischen Daten des einen Methylierungsproduktes, des N-Methyl-α-pyridonimids, zur Verfügung (Nr. 11). Die Werte des ebenfalls in der Literatur beschriebenen Dimethylierungsprodukts dieser Form können nicht mitgeteilt werden, da die Darstellung dieser Verbindung mißlang und nicht mehr wiederholt werden konnte. Das zur Verfügung stehende Vergleichsmaterial genügt dennoch, um zu erkennen, daß sich die beiden Grundformen in der Tat spektrochemisch ganz verschieden verhalten. Der Unterschied prägt sich besonders stark in den Refraktionsdaten aus. Während das N-Methyl-α-pyridonimid (Nr. 11) beträchtliche Exaltationen des spezifischen Brechungsvermögens aufweist, zeigen das α-Methyl- und das α-Dimethylamino-pyridin annähernd normale Refraktionskonstanten (Nr. 9 u. 10). Jedoch ist auch die Differenz in den Dispersionswerten nicht zu verkennen.

1) Ber. 54, 814 (1921).

Da der Stammkörper der Methylierungsprodukte (Nr. 8) ähnliche optische Daten zeigt wie das Mono- und Dimethyl-α-aminopyridin, muß er dieselbe Struktur besitzen. Er ist also als wahres α-Aminopyridin aufzufassen.

Ein Vergleich des α-Aminopyridins mit den anderen α-substituierten Pyridinen führt zu der bemerkenswerten Erkenntnis, daß eine in diese Stellung des Pyridinkerns eintretende Aminogruppe optisch noch stärker zu wirken vermag als eine Aldehydgruppe (Nr. 6), was sich besonders in den Dispersionswerten ausprägt, während sich diese beiden Gruppen in Molekül des Benzols etwa gleich stark äußern. Andererseits vermag die Aminogruppe die optischen Konstanten des Pyridins, falls sie in die α-Stellung eintritt, bedeutend mehr heraufzusetzen als die entsprechenden Werte des Benzols, wie ein Vergleich des α-Amino-pyridins und des Anilins mit ihren Stammkörpern zeigt:

Name	t°	$E\Sigma\alpha$	$E\Sigma_D$	$E(\Sigma\beta-\Sigma\alpha)$	$E(\Sigma\gamma-\Sigma\alpha)$	$E\Sigma_D^{20}$
Pyridin	21,0	− 1,34	− 1,39	± 0%	− 1%	−1,4[1])
α-Aminopyridin	64,5	*+ 0,34*	*+ 0,41*	*+ 43%*	–	+0,2
Benzol	16,0	− 0,18	− 0,18	+ 6%	+ 7%	−0,2[2])
Anilin	24,4	+ 0,81	+ 0,88	+ 36%	+ 41%	+0,9[3])

VI. Pyridonmethide.

Da unsere Kenntnisse über den spektrochemischen Charakter des Pyridins noch recht lückenhaft sind, wird man die optische Wirkung mehrerer in den Kern des Pyridins eintretender Substituenten kaum voraussagen können. Das gilt im besonderen auch für die von mir untersuchten Pyridonmethide.

Ihrer Struktur nach sind diese Verbindungen in drei Gruppen einzuteilen, die ich der Einfachheit halber mit römischen Ziffern bezeichnen will. Die einzelnen Gruppen umfassen Körper, die sich bis auf Nr. 3 und Nr. 4, lediglich durch die γ-ständige Alkylgruppe voneinander unterscheiden.

Die ausgenommenen Körper beanspruchen ein besonderes Interesse. Denn da ihre Konstitution auf rein chemischem Wege nicht eindeutig aufgeklärt werden konnte, die Synthese indessen nur die Wahl zwischen zwei Formeln übrig läßt, die den Gruppen I und II entsprechen, war zu erhoffen, auf optischem Wege eine

1) v. Auwers u. Kraul, Z. ph. Ch. **116,** 449 (1925).
2) Landolt u. Jahn, Z. ph. Ch. **10,** 303 (1892); v. Auwers, Ann. **415,** 129 (1918).
3) v. Auwers u. Kraul, Z. ph. Ch. **116,** 439 (1925).

Tabelle 6. Pyridonmethide.

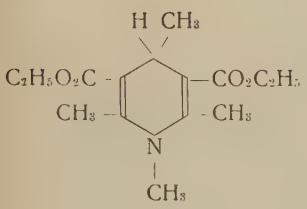
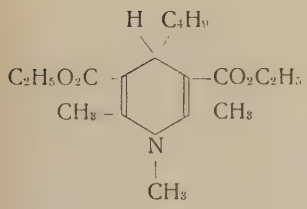
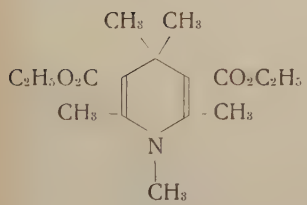
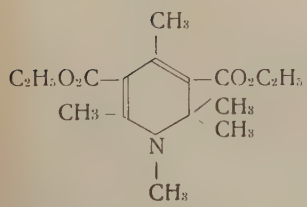
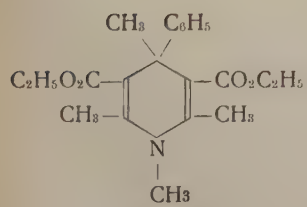
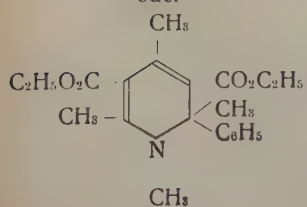
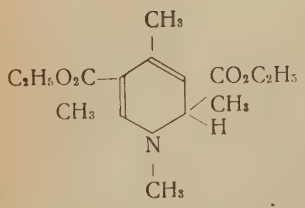
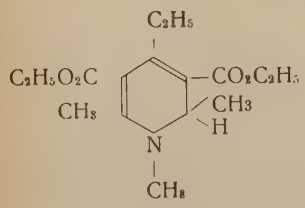
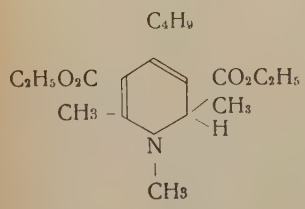
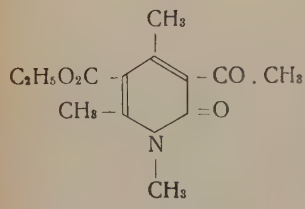
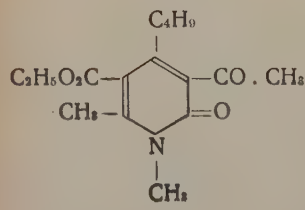
Formel	t°	Siedep. in Grad.	d_4^{100}	n_{He}^{100}	$E\Sigma\alpha$	$E\Sigma D$	$E(\Sigma\beta-\Sigma\alpha)$ %	$E(\Sigma\gamma-\Sigma\alpha)$ %	$E\Sigma_D^{20}$
Gruppe I									
	99,6	140—155 (0,3")	1,021	1,500	+ *1,80*	+ *1,95*	+ *128*	—	+ 1,65
	99,8	—	0,985	1,487	+ *1,41*	+ *1,54*	+ *102*	—	+ 1,25
 oder 	66,9	—	[1,030]	[1,496]	+ *0,92*	+ *1,06*	—	—	+ 0,85
 oder 	100,0	—	1,078	1,541	+ *1,09*	+ *1,25*	—	—	+ 0,95

Tabelle 6. Pyridonmethide. Fortsetzung.

Nr.	Formel	t°	Siedep. in Grad	d_4^{100}	n_{He}^{100}	$E\Sigma\alpha$	$E\Sigma D$	$E(\Sigma\beta-\Sigma\alpha)$ %	$E(\Sigma\gamma-\Sigma\alpha)$ %	$E\Sigma_D^{20°}$
	Gruppe II									
5		18,9	145—155 (0,2")	[1,017]	[1,516]	+ 1,98	+ 2,25	-	—	+ 2,25
6		66,0	—	[1,008]	[1,514]	+ *2,20*	+ *2,49*	—	—	+ 2,3
7		18,2	140 (0,1")	[0,971]	[1,499]	+ 1,82	+ 2,08	—	—	+ 2,1
	Gruppe III									
8		100,6	—	1,113	1,517	+ *1,34*	+ *1,43*	+ *87*	—	+ 1,15
9		99,2	—	1,051	1,500	+ *1,08*	+ *1,18*	+ *84*	—	+ 0,9

Entscheidung herbeiführen zu können. Die beiden Gruppen I und II unterscheiden sich nämlich spektrochemisch wesentlich voneinander. Während die zuletzt genannte Gruppe ein gehäuft-konjugiertes System enthält, weist die andere Gruppe (I) nur zwei isolierte Konjugationen auf.

In Uebereinstimmung mit den allgemeinen Gesetzmäßigkeiten zeigt die Gruppe II in der Tat die höheren Exaltationen.

Was nun die Gruppe III anbetrifft, so sind die im Vergleich zur Gruppe II niedrigeren optischen Daten der Substanzen dieser Gruppe auffällig. Denn da sich eine am Ringe haftende Carbonylgruppe optisch kaum bemerkbar macht, sollte die Gruppe III wenigstens ebenso hohe Exaltationen aufweisen wie die Gruppe II. Daß sie im Gegensatz zu den Forderungen der Theorie niedrigere Konstanten zeigt, ist vorderhand unerklärlich.

Wenn man nun die fraglichen Substanzen (Nr. 3 u. 4) in bezug auf ihre optischen Daten mit den beiden Gruppen I und II vergleicht, so wird man sie ohne Bedenken der ersten Gruppe beiordnen können. Die Depressionen, die sie gegenüber dem Körper Nr. 1 aufweisen, sind vermutlich durch die gem-Dialkylgruppen bedingt.

C) Beobachtungsmaterial.

Ein Teil der von mir untersuchten Verbindungen wurde mir von Herrn Geheimrat v. Auwers zur Verfügung gestellt, wofür ich verbindlichst danke. Ebenso möchte ich den Herren Prof. Straus, Prof. Mumm und Dr. Kruber für die Ueberlassung einiger Präparate meinen Dank aussprechen.

Das gesamte Beobachtungsmaterial ist in den folgenden Tabellen zusammengestellt, die nach bekannten Mustern eingerichtet sind. Hinsichtlich der Herkunft und der Darstellungsmethoden der untersuchten Verbindungen sei auf die Fußnoten verwiesen. Noch nicht bekannt waren das Phenylhydrazid des Monomethylacetessigesters, die Phenylhydrazone des Dimethylacetessigesters und Trimethylacetaldehyds und der p-Dimethylaminobenzoesäureäthylester, deren Darstellungen vorweg beschrieben werden sollen. Am Schluß der Arbeit folgt dann noch eine Anmerkung für die Berechnung der optischen Daten.

Monomethylacetessigester-phenylhydrazid.

Zur Darstellung des Hydrazids wurde 1 Mol reiner Monomethylacetessigester — dargestellt nach v. Auwers[1]) — mit $1^1/_{10}$ Mol frisch destilliertem Phenylhydrazin in schwach essigsaurer Lösung vermischt. Bei gelindem Erwärmen (35°) bildete sich ein

1) Ber. **46**, 504 (1913).

Oel, das in Aether aufgenommen wurde. Da man das Reaktionsprodukt weder zur Kristallisation bringen noch destillieren konnte, reinigte man es in der Weise, daß man die ätherische Lösung zur Entfernung des überschüssigen Phenylhydrazins mit verdünnter Salzsäure durchschüttelte. Bis zum Ausbleiben der Reaktion mit Fehling'scher Lösung waren etwa zehn derartiger Waschungen nötig. Um wirklich alles Phenylhydrazin zu entfernen wurde auch dann noch mehrmals mit verdünnter Salzsäure und schließlich mit Wasser durchgeschüttelt. Nach dem Trocknen mit Natriumsulfat saugte man den Aether in einem Strom trocknen Wasserstoffs ab. Der Wasserstoff wurde so lange durch die Substanz geleitet, bis sie bei der refraktometrischen Untersuchung einen konstanten Winkel für die He-Linie zeigte. Alsdann konnte man annehmen, daß aller Aether entfernt sei. Das Hydrazid blieb als gelbliches zähes Oel zurück, wurde aber an der Luft bald dunkel.

0,1922 g Subst.: 20,1 ccm N (20°, 753 mm).
$C_{18}H_{18}O_2N_2$. Ber. N 12,0. Gef. N 11,8.

Phenylhydrazon des Dimethylacetessigesters.

Das Hydrazon wurde auf dieselbe Art und Weise dargestellt wie das Hydrazid des Monomethylacetessigesters. Es bildet ein gelbes zähes Oel, das sich auch weder zur Kristallisation bringen noch destillieren ließ. An der Luft färbt es sich alsbald dunkel braunrot.

Bei der optischen Untersuchung konnte die γ-Linie infolge der gelben Farbe des Hydrazons kaum erkannt werden, und es ist nicht ausgeschlossen, daß irgend eine andere Linie als γ-Linie angesehen wurde. Daher ist auf den Dispersionswert dieser Substanz kein besonderer Wert zu legen.

0,1417 g Subst.: 13,7 ccm N (18,0°, 757 mm).
$C_{14}H_{20}O_2N_2$. Ber. N 11,3. Gef. 11,1.

Phenylhydrazon des Trimethylacetaldehyds.

Zur Darstellung dieses Hydrazons wurde 1 Mol Trimethylacetaldehyd — dargestellt nach Daniloff[1]) — mit $1^1/_{10}$ Mol frisch destilliertem Phenylhydrazin in schwach essigsaurer Lösung vermischt. Schon bei Zimmertemperatur bildete sich ein gelbes Oel, das in Aether aufgenommen und zur Entfernung des überschüssigen Phenylhydrazins mit verdünnter Salzsäure und Wasser gewaschen wurde. Nach dem Trocknen mit Natriumsulfat wurde der Aether verdampft und das Phenylhydrazon im Vakuum destilliert. Es ging unter 13 mm Druck bei 137° als gelbliches Oel über, das durch Abkühlen und Kratzen zur Kristallisation gebracht wurde.

1) Ber. **59**, 380 (1926).

Der Körper war in Alkohol und Aether leicht löslich, ließ sich jedoch aus Petroläther umkristallisieren. Nach zweimaligem Umkristallisieren schmolz das Hydrazon bei 29,5—34°, nach einer weiteren Kristallisation bei 35°. Doch war die Schmelze bei der angegebenen Temperatur noch trüb; erst bei ca. 45° war die Substanz klar geschmolzen. Das Phenylhydrazon ist schwach gelb gefärbt, wird aber an der Luft und dem Licht bald dunkel.

0,0727 g Subst.: 10,4 ccm N (19,0°, 739 mm).
$C_{11}H_{16}N_2$. Ber. N 15,9. Gef. N 15,9.

p-Dimethylaminobenzoesäureäthylester.

Da der p-Dimethylaminobenzoesäuremethylester erst bei 102° schmilzt und aus diesem Grunde zur optischen Untersuchung wenig geeignet erschien, wurde der entsprechende Aethylester dargestellt.

Reine p-Dimethylaminobenzoesäure wurde in Aethylalkohol gelöst und in der Hitze auf dem Wasserbade durch Sättigen mit gasförmiger Salzsäure verestert. Der Ester ist fest und schmolz in unreinem Zustande bei etwa 60°. Zur Reinigung wurde er im Schwertkolben destilliert, Sdp. 190/191° bei 14 mm Druck. Das Destillat war in flüssigem Zustand wasserklar und erstarrte beim Abkühlen von selbst zu schwach gelb gefärbten Kristallen. Nach mehrmaligem Umkristallisieren aus verdünntem Aethylalkohol schmolz der Ester bei 65°. Weiße Kristalle; leicht löslich in Aether und Alkohol.

0,1032 g Subst.: 6,8 ccm N (22°, 752 mm).
$C_{11}H_{15}O_2$. Ber. N 7,3. Gef. N 7,3.

Nr.	Name	Formel	Mol.-Gew	t°	d_4^t	n_α^t	n_{He}^t
	I. Amino-crotonsäureester und Amino-acetylacetone.						
1	β-Amino-crotonsäure-äthylester [1]	$C_6H_{11}O<O"N^I$ F	129,10	15,4	1,0262	1,49584	1,50186
				22,0	1,0200	1,49309	1,49882
	β-Imino-buttersäure-äthylester	$C_6H_{11}O<O"H\ N-C$		15,4	1,0262	1,49584	1,50186
				22,0	1,0200	1,49309	1,49882
2	β-Methylamino-crotonsäure-äthylester [2]	$C_7H_{13}O<O"N^{II}$ F	143,12	14,9	1,0113	1,49978	1,50614
	β-Methylimino-buttersäure-äthylester	$C_7H_{13}O<O"C-N=C$		14,9			
3	β-Diäthylamino-crotonsäure-äthylester [3]	$C_{10}H_{19}O<O"N^{III}$ F	185,16	16,5	0,9796	1,50710	1,51348
4	β-Benzylamino-crotonsäure-äthylester [4]	$C_{13}H_{17}O<O"N^{II}$ F_4	219,15	21,6	1,0596	1,55119	1,55786
	β-Benzylimino buttersäure-äthylester	$C_{13}H_{17}O<O"C-N=C$ F_3		21,6			
5	Acetylamino-crotonsäure-äthylester [5]	$C_8H_{13}O<O\ C-N-C=O$ F	171,11	99,7	*0,9884*	*1,45509*	*1,46066*
	Acetylimino-buttersäure-äthylester	$C_8H_{13}O<O"C=N-C=O$		99,7			
6	β-Phenylamino-crotonsäure-äthylester [6]	$C_{12}H_{15}O<O"N^{II}$ F_4	205,13	18,7	1,0636	1,55980	1,56853
				19,7	1,0646	1,56316	1,57206
	β-Phenylimino-buttersäure-äthylester	$C_{12}H_{15}O<O"C-N=C$ F_3		18,7	1,0636	1,55980	1,56853
				19,7	1,0646	1,56316	1,57206
7	β-Phenylamino-crotonsäure-methylester [7]	$C_{11}H_{13}O<O"N^{II}$ F_4	191,12	65,0	*1,0580*	*1,56234*	*1,57736*
	β-Phenylimino-buttersäure-methylester	$C_{11}H_{13}O<O"C-N=C$ F_3		65,0			
8	β-Diäthylamino-acrylsäure-äthylester [8]	$C_9H_{17}O<O"N^{III}$ F	171,15	19,9	0,9641	1,49594	1,50215
				18,7	0,9659	1,49659	1,50280
9	β-Piperidino-acrylsäure-äthylester [9]	$C_{10}H_{17}O<O"N^{III}$ F	183,15	19,5	1,0293	1,52522	1,53186
10	Diacetonitril, stabil, (Am.-form)	$C_4H_6N\equiv CN^I$ F	82,06	13,7	0,9731	1,49244	1,49852
	„ (Imino-form) [10]	$C_4H_6N\equiv C\ H-N=C$		13,7			
11	α-Formimino-acetessigester (A-form)	$C_7H_{11}O<O_2"N^I$ F	157,10	65,3	*1,1062*	*1,50697*	*1,51368*
	„ (Imino-form) [11]	$C_7H_{11}O<O_2"H-N=C$		65,3			
12	Acetessigester-phenylhydrazid [12]	$C_{12}H_{16}O<O"N_2^I$ F_4	220,15	64,5	*1,0564*	*1,53541*	*1,54189*
				65,0	*1,0561*	*1,53724*	*1,54372*
	Acetessigester-phenylhydrazon	$C_{12}H_{16}O<O"N-N=CN^I$ F_3		64,5	*1,0564*	*1,53541*	*1,54189*
				65,0	*1,0561*	*1,53724*	*1,54372*
13	Monomethyl-acetessigester-phenylhydrazid [13]	$C_{13}H_{18}O<O"N_2^I$ F_4	234,16	16,5	1,0772	1,55049	1,55707
	Monomethyl-acetessigester-phenylhydrazon	$C_{13}H_{18}O<O"N^I\ N\ N=C$ F_3		16,5			
14	Dimethyl-acetessigester-phenylhydrazon [13]	$C_{14}H_{20}O<O"N^I\ N-N=C$ F_3	248,18	19,9	1,0615	1,52985	1,53561
				18,4	1,0629	1,52905	1,53492
				18,8	1,0571	1,52743	1,53298

1) Nach Conrad u. Epstein. Ber. **20,** 3054 (1887). 2) Nach Knoevenagel u. Reinecke, Ber. **32,** 420 Anmerk. (1899). 3) Nach Kuckert, Ber. **18,** 618 (1885). 4) Hantzsch u. v. Hornbostel, Ber. **30,** 3003 (1897). 5) Nach Benary, Ber. **42,** 3915 (1909). 6) Nach Conrad u. Limpach, Ber. **20,** 944 (1887). 7) Nach Conrad u. Limpach, Ber. **21,** 1968 (1888). 8) Präparat von Herrn Prof. Straus, Ber. **59,** 1690 (1926). 9) Nach Straus u. Voß, Ber. **59,** 1690 (1926). 10) Nach E.

n_β^t	n_γ^t	Mα		MD		Mβ−Mα		Mγ−Mα		EMα	EMD	E(Mβ−Mα)	E(Mγ−Mα)
		Ber.	Gef.	Ber.	Gef.	Ber.	Gef.	Ber.	Gef.				
I. Amino-crotonsäureester und Amino-acetylacetone.													
1,51773	—	34,32	36,74	34,52	37,12	0,67	1,37	1,04	—	+ 2,42	+ 2,60	+ 0,70	—
1,51453	1,52940		36,79		37,15		1,35		2,27	+ 2,47	+ 2,63	+ 0,68	+ 1,23[14])
1,51773	—	33,36	36,74	33,53	37,12	0,56	1,37	0,89	—	+ 3,38	+ 3,59	+ 0,81	—
1,51453	1,52940		36,79		37,15		1,35		2,27	+ 3,43	+ 3,62	+ 0,79	+ 1,38[14])
1,52294	—	39,08	41,61	39,31	42,02	0,76	1,62	1,19	—	+ 2,53	+ 2,75	+ 0,86	—
	—	38,95		39,18		0,70		1,12	—	+ 2,66	+ 2,88	+ 0,92	—
1,53039	1,54683	53,21	56,26	53,51	56,86	1,02	2,16	1,60	3,67	+ 3,05	+ 3,35	+ 1,14	+ 2,07
1,57546	—	62,99	66,00	63,42	66,66	1,42	2,39	2,24	—	+ 3,01	+ 3,24	+ 0,97	— [15])
	—	62,85		63,29		1,35		2,17	—	+ 3,15	+ 3,37	+ 1,04	— [15])
1,47641	—	43,82	*46,98*	44,08	*47,47*	0,86	*1,89*	1,37	—	*+ 3,16*	*+ 3,39*	*+ 1,03*	—
	—								—				— [16])
1,59252	—	58,39	62,34	58,80	63,14	1,35	2,97	2,13	—	+ 3,95	+ 4,34	+ 1,62	—
1,59647	—		62,59		63,41		3,01		—	+ 4,20	+ 4,61	+ 1,66	—
1,59252	—	58,26	62,34	58,67	63,14	1,28	2,97	2,06	—	+ 4,08	+ 4,47	+ 1,69	—
1,59647	—		62,59		63,41		3,01		—	+ 4,33	+ 4,74	+ 1,73	—
1,59833	—	53,79	*58,61*	54,18	*59,89*	1,28	*3,05*	2,01	—	*+ 4,82*	*+ 5,71*	+ 1,77	—
		53,66		54,05		1,21		1,94	—	*+ 4,95*	*+ 5,84*	*+ 1,84*	—
1,51866	1,53508	48,61	51,85	48,89	52,40	0,95	2,00	1,48	3,43	+ 3,24	+ 3,51	+ 1,05	+ 1,95
1,51939	1,53597		51,81		52,36		2,01		3,44	+ 3,20	+ 3,47	+ 1,06	+ 1,96
1,54919	1,56650	51,02	54,55	51,31	55,12	0,98	2,07	1,54	3,53	+ 3,53	+ 3,81	+ 1,09	+ 1,99
1,51367	—	23,26	24,48	23,40	24,74	0,49	0,89	0,75	—	+ 1,22	+ 1,34	+ 0,40	—
	—	22,30		22,41		0,38		0,60	—	+ 2,18	+ 2,33	+ 0,51	—
1,53084	*1,54781*	38,92	*42,26*	39,15	*42,73*	0,75	*1,67*	1,18	*2,83*	*+ 3,34*	*+ 3,58*	*+ 0,92*	*+ 1,65*
		37,96		38,16		0,64		1,02		*+ 4,30*	*+ 4,57*	*+ 1,03*	*+ 1,81*
1,55896	—	61,62	*64,92*	62,04	*65,58*	1,40	*2,36*	2,21	—	*+ 3,30*	*+ 3,54*	*+ 0,96*	—
1,56090	—		*65,13*		*65,78*		*2,37*		—	*+ 3,51*	*+ 3,74*	*+ 0,97*	—
1,55896	—	61,03	*64,92*	61,45	*65,58*	1,40	*2,36*	2,26	—	*+ 3,89*	*+ 4,13*	*+ 0,96*	—
1,56090	—		*65,13*		*65,78*		*2,37*		—	*+ 4,10*	*+ 4,33*	*+ 0,97*	—
1,57428	—	66,22	69,30	66,66	69,68	1,47	2,46	2,32	—	+ 3,08	+ 3,32	+ 0,99	—
	—	65,63		66,07		1,47		2,38	—	+ 3,67	+ 3,91	+ 0,99	—
1,55751	—	70,22	72,21	70,69	72,86	1,54	3,11	2,49	—	+ 1,99	+ 2,17	+ 1,57	—
1,55665	—		72,02		72,69		3,11		—	+ 1,80	+ 2,00	+ 1,57	—
1,55485	—		72,23		72,87		3,11		—	+ 2,01	+ 2,18	+ 1,57	—

v. Meyer, J. pr. [2] **52,** 81 (1895). 11) Nach Wieland u. Dorrer, Ber. **58,** 818 (1925). 12) Nach Nef, Ann. **266,** 70 (1891), 13) s. prakt. Teil. 14) Diese Werte sind aus Beobachtungen von Brühl, Z. ph. Ch. **16,** 216 (1895) berechnet. 15) Aus Beobachtungen von Brühl, Z. ph. Ch. **22,** 390 (1897) berechnet. 16) Die optischen Daten für die Imino-form konnten nicht berechnet werden, da die Äquivalente für derartig gebundenen Stickstoff bisher nicht bestimmt wurden.

Nr.	Name	Formel	Mol.-Gew.	t^0	d_4^t	n_α^t	n_{He}^t
	I. Amino-crotonsäureester und Amino-acetylacetone. (Forts.)						
15	Amino-acetylaceton [1])	$C_5H_9O''N^I$ F	99,08	65,0	*0,9427*	*1,50887*	*1,51736*
				65,0	*0,9439*	*1,49611*	*1,50209*
				65,7	*0,9432*	*1,50733*	*1,51557*
	(Imino-form)	$C_5H_9O''H-N=C$		65,0	*0,9427*	*1,50887*	*1,51736*
16	Monoäthylamino-acetylaceton [2])	$C_7H_{13}O''N^{II}$ F	127,12	16,2	0,9443	1,50992	1,51775
				15,1	0,9420	1,51297	1,52094
	(Imino-form)	$C_7H_{13}O''C-N=C$		16,2	0,9443	1,50992	1,51775
17	Diäthylamino- acetylaceton [2])	$C_9H_{17}O''N^{III}$ F	155,15	16,9	0,9462	1,53537	1,54433
	II. Hydrazone.						
1	Propionaldehyd-phenylhydrazon	$C_9H_{12}N^I$ N—N—C F_3	148,12	18,5	1,0061	1,57789	1,58576
2	iso-Butyraldehyd-phenylhydrazon	$C_{10}H_{14}N^I$ N—N=C F_3	162,13	14,8	1,0025	1,57305	1,58062
3	Trimethyl-acetaldehyd-phenyl-hydrazon [3])	$C_{11}H_{16}N^I$ N—N=C F_3	176,15	57,3	*0,9326*	*1,53006*	*1,53662*
4	Aceton-phenylhydrazon	$C_9H_{12}N^I$ N—N=C F_3	148,12	17,6	1,0129	1,58158	1,58967
5	Methyläthylketon-phenylhydrazon	$C_{10}H_{14}N^I$ N—N=C F_3	162,13	18,2	0,9940	1,56916	1,57638
6	Diäthylketon-phenylhydrazon [4])	$C_{11}H_{16}N^I$ N—N=C F_3	176,15	16,0	0,9861	1,56277	1,56985
7	Pinakolin-phenylhydrazon [5])	$C_{12}H_{18}N^I$ N—N—C F_3	190,16	17,3	0,9672	1,55450	1,55450
8	Acetaldehyd-methylphenyl-hydrazon	$C_9H_{12}N^{II}$ N—N=C F_3	148,12	16,4	1,0131	1,58751	1,59628
9	Propionaldehyd-methylphenyl-hydrazon	$C_{10}H_{14}N^{II}$ N—N=C F_3	162,13	16,4	0,9920	1,57256	1,58074
				13,6	0,9883	1,57460	1,58272
10	Aceton-methylphenylhydrazon	$C_{10}H_{14}N^{II}$ N—N=C F_3	162,13	16,5	0,9816	1,55157	1,55812
				16,0	0,9806	1,55131	1,55785
				14,6	0,9883	1,55317	1,55982
11	Methyläthylketon-methyl-phenylhydrazon	$C_{11}H_{16}N^{II}$ N—N=C F_3	176,15	18,2	0,9678	1,54339	1,54960
12	Diäthylketon-methylphenyl-hydrazon	$C_{12}H_{18}N^{II}$ N—N—C F_3	190,16	15,0	0,9645	1,53858	1,54452
				14,7	0,9668	1,54079	1,54658
13	Acetaldehyd-äthylphenyl-hydrazon	$C_{10}H_{14}N^{II}$ N—N=C F_3	162,13	16,4	0,9972	1,57495	1,58321
				14,0	0,9990	1,57703	1,58525
14	Aceton-äthylphenylhydrazon	$C_{11}H_{16}N^{II}$ N—N=C F_3	176,15	14,0	0,9659	1,53655	1,54246
				15,0	0,9665	1,53947	1,54544
15	Trimethylacetaldehyd [6])	$C_5H_{10}O''$	86,08	16,8	0,7868	1,37736	1,37938
	III. Aromatische Amine und Aminobenzoesäureester.						
1	Dimethylanilin [7])	C_8H_{11} N^{III} F_3	121,10	21,1	0,9558	1,55072	1,55737
				21,9	0,9551	1,55027	1,55694
				22,6	0,9545	1,54983	1,55669
2	o-Dimethyltoluidin [7])	C_9H_{13} N^{III} F_3	135,10	24,7	0,9247	1,51902	1,52438
3	m-Dimethyltoluidin [7])			22,9	0,9387	1,54112	1,54752
4	p-Dimethyltoluidin [7])			21,3	0,9359	1,53943	1,54583

1) Nach Combes, Bl. [3] **7,** 778 (1892) 2) Nach Combes, Bl. [3] **7,** 781 (1894); Knoevenagel Ber. **31,** 1030 (1898) 3) s. prakt. Teil. 4) Nach Plancher, G. **28** II, 387 (1898); C. **1899** I, 283. 5) Nach Plancher u. Forghieri, R. A. L. [5] **11** II 185. 6) Nach Daniloff, Ber. **59,** 381 (1926); C. **1926** I 2793. 7) Käufliche Präparate. 8) Diese Bestimmungen verdanke ich einer privaten Mitteilung von Herrn

n^t_β	n^t_γ	Mα		MD		Mβ—Mα		Mγ—Mα		EMα	EMD	E(Mβ—Mα)	E(Mγ—Mα)
		Ber.	Gef.	Ber.	Gef.	Ber.	Gef.	Ber.	Gef.				
I. Amino-crotonsäureester und Amino-acetylacetone. (Forts).													
1,54108	—	28,08	*31,38*	28,26	*31,82*	0,58	*1,65*	0,91		+ *3,30*	+ *3,56*	+ *1,07*	—
1,51836	—		*31,34*		*31,78*		*1,65*		—	+ *3,26*	+ *3,52*	+ *1,07*	—
1,53910	—		*31,28*		*31,71*		*1,63*		—	+ *3,20*	+ *3,45*	+ *1,05*	—
1,54108	—	27,12	*31,38*	27,27	*31,82*	0,48	*1,65*	0,75	—	+ *4,26*	+ *4,55*	+ *1,17*	—
1,53994	1,55534	37,44	40,26	37,67	40,78	0,75	1,97	1,17	2,97	+ 2,82	+ 3,11	+ 1,22	+ 1,80
1,54308	1,55848		40,56		41,09		1,98		2,98	+ 3,12	+ 3,42	+ 1,23	+ 1,81
1,53994	1,55534	37,31	40,26	37,54	40,78	0,69	1,97	1,10	2,97	+ 2,95	+ 3,24	+ 1,28	+ 1,87
1,56952	1,59155	46,95	51,08	47,24	51,79	0,94	2,68	1,46	4,37	+ 4,13	+ 4,55	+ 1,74	+ 2,91
II. Hydrazone.													
1,60727	—	45,59	48,85	45,94	49,39	1,16	2,01	1,88	—	+ 3,26	+ 3,45	+ 0,85	— [a])
1,60043	1,61927	50,19	53,29	50,56	53,87	1,23	2,07	1,99	3,46	+ 3,10	+ 3,31	+ 0,84	+ 1,47[a])
1,55497	—	54,79	*58,35*	55,18	*58,95*	1,30	*2,27*	2,11	—	+ *3,56*	+ *3,77*	+ *0,97*	—
1,61102	—	45,59	48,78	45,94	49,34	1,16	1,99	1,88	—	+ 3,19	+ 3,40	+ 0,83	— [a])
1,59699	—	50,19	53,45	50,56	54,00	1,23	2,12	2,00	–	+ 3,26	+ 3,44	+ 0,89	— [a])
1,59160	—	54,79	58,00	55,18	58,60	1,30	2,42	2,11	—	+ 3,21	+ 3,42	+ 1,12	—
1,57187	–	59,38	62,44	59,80	63,06	1,37	2,24	2,12	—	+ 3,06	+ 3,26	+ 0,87	—
1,61954	1,64259	45,76	49,17	46,12	49,76	1,19	2,16	1,91	3,68	+ 3,41	+ 3,64	+ 0,97	+ 1,77[a])
1,60214	1,62136	50,36	53,83	50,74	54,45	1,26	2,25	2,03	3,69	+ 3,47	+ 3,71	+ 0,99	+ 1,66[a])
1,60411	1,62358		54,18		54,80		2,25		3,71	+ 3,82	+ 4,06	+ 0,99	+ 1,68 *
1,57531	—	50,36	52,74	50,74	53,22	1,26	1,87	2,03	—	+ 2,38	+ 2,48	+ 0,61	— [a])
1,57496	1,59263		52,77		53,25		1,86		3,23	+ 2,41	+ 2,51	+ 0,60	+ 1,20
1,57708	–		52,51		52,99		1,86		–	+ 2,15	+ 2,25	+ 0,60	— *
1,56576	1,58212	54,95	57,40	55,35	57,95	1,33	1,95	2,14	3,34	+ 2,45	+ 2,60	+ 0,62	+ 1,20[a])
1,55976	1,57179	59,55	61,72	59,97	62,29	1,40	2,01	2,26	3,13	+ 2,17	+ 2,32	+ 0,61	+ 0,87[a])
1,56182	1,57631		61,79		62,34		1,98		3,33	+ 2,24	+ 2,37	+ 0,58	+ 1,07
1,60505	—	50,36	53,72	50,74	54,35	1,26	2,28	2,03	—	+ 3,36	+ 3,61	+ 1,02	— [a])
1,60710	1,62891		53,78		54,41		2,27		3,88	+ 3,42	+ 3,67	+ 1,01	+ 1,85
1,55759	1,57171	54,95	56,92	55,35	57,43	1,33	1,84	2,14	3,06	+ 1,97	+ 2,08	+ 0,51	+ 0,92[a])
1,56060	1,57493		57,14		57,66		1,85		3,08	+ 2,19	+ 2,31	+ 0,52	+ 0,94
1,38427	1,38849	25,18	25,19	25,30	25,31	0,41	0,41	0,65	0,66	+ 0,01	+ 0,01	± 0	+ 0,01
III. Aromatische Amine und Aminobenzoesäureester.													
1,57529	—	39,18	40,41	39,48	40,81	1,00	1,47	1,56	—	+ 1,23	+ 1,33	+ 0,47	—
1,57469	—		40,41		40,81		1,47		—	+ 1,23	+ 1,33	+ 0,47	—
1,57445	—		40,41		40,82		1,48		—	+ 1,23	+ 1,34	+ 0,48	—
1,58745	—	43,78	44,35	44,10	44,74	1,07	1,32	1,67	—	+ 0,57	+ 0,64	+ 0,25	—
1,56393	—		45,23		45,68		1,58		—	+ 1,45	+ 1,58	+ 0,51	—
1,56249	—		45,25		45,70		1,60		—	+ 1,47	+ 1,60	+ 0,53	—

Geh. v. Auwers. Die Hydrazone wurden dargestellt nach den Vorschriften von E. Fischer, Ann. **236,** 126, 129, 137, (1886); Degen, Ann. **236**, 152, 162 (1886) u. Arnold, Ber. **30,** 1016 (1897). Ein Sternchen hinter der Nummer der Versuchsreihe bedeutet, daß die betreffende Probe der Substanz mit as. Methyl-phenylhydrazin dargestellt wurde, das nach der Vorschrift von E. Fischer, Ann. **236,** 198 (1886) über das schwefelsaure Salz gereinigt worden war.

Nr.	Name	Formel	Mol. Gew.	t°	d_4^t	n_α^t	n_{He}^t
	III. Aromatische Amine und Aminobenzoesäureester. (Forts.)						
5	Dimethylamino-p-xylol [1])	$C_{10}H_{15}N^{III}$ F_3	149,14	19,7	0,9179	1,51773	1,52279
6	o-Dimethylanisidin [1])	$C_9H_{13}O{<}N^{III}$ F_3	151,12	19,2	1,0184	1,53617	1,54184
7	o-Chlor-dimethylanilin [1])	$C_8H_{10}ClN^{III}$ F_3	155,55	21,3	1,1052	1,54554	1,55137
8	p-Chlor-dimethylanilin [1])			99,5	*1,0491*	*1,53245*	*1,53920*
9	2,5-Dichlor-dimethylanilin [1])	$C_8H_9Cl_2N^{III}$ F_3	190,00	20,7	1,2416	1,56399	1,57035
10	m-Brom-dimethylanilin [1])	$C_8H_{10}BrN^{III}$ F_3	200,01	19,2	1,3505	1,58944	1,59711
				18,9	1,3625	1,59082	1,59838
11	p-Brom-dimethylanilin [1])			99,5	*1,3218*	*1,56024*	*1,56681*
12	o-Amino-dimethylanilin [2])	$C_8H_{12}N^IN^{III}$ F_3	136,12	17,1	1,0154	1,56278	1,56923
				17,4	1,0154	1,56314	1,56960
13	m-Amino-dimethylanilin [3])			21,6	1,0482	1,60296	1,61100
14	p-Amino-dimethylanilin [4])			57,2	*1,0073*	*1,57284*	*1,58035*
				57,0	*1,0075*	*1,57147*	*1,57907*
15	Anthranilsäure-methylester [1])	$C_8H_9O{<}O"N^I$ F_3	151,08	19,6	1,1672	1,57355	1,58212
				17,5	1,1695	1,57590	1,58446
16	Methylanthranilsäure-methylester [1])	$C_9H_{11}O{<}O"N^{II}$ F_3	165,10	20,3	1,1295	1,57064	1,57994
17	Dimethylanthranilsäure-methylester [5])	$C_{10}H_{13}O{<}O"N^{III}$ F_3	179,1	18,4	1,0971	1,55051	1,55770
				18,9	1,0965	1,54997	1,55717
18	Benzyl-anthranilsäure methylester [6])	$C_{15}H_{15}O{<}O"N^{II}$ F_3	241,13	99,7	*1,0810*	*1,56816*	*1,57645*
				99,6	*1,0816*	*1,56925*	*1,57763*
				99,6	*1,0815*	*1,56843*	*1,57672*
19	m-Dimethylaminobenzoesäure-methylester [7])	$C_{10}H_{13}O{<}O"N^{III}$ F_3	179,1	21,0	1,1100	1,55314	1,56040
				21,0	1,0985	1,55314	1,56040
20	p-Dimethylaminobenzoesäure-äthylester [8])	$C_{11}H_{15}O{<}O"N^{III}$ F_3	193,13	99,8	*1,0099*	*1,53532*	*1,54402*
21	p-Dimethylaminobenzaldehyd [1])	$C_9H_{11}O"N^{III}$ F_3	149,10	99,9	*1,0254*	*1,60781*	*1,62352*
				99,8	*1,0255*	*1,60817*	*1,62378*
	IV. Indole.						
1	Indol [9])	$C_8H_7N^{II}$ F_4	117,07	56,7	*1,0718*	*1,60440*	*1,61239*
2	2-Methylindol [9])	$C_9H_9N^{II}$ F_4	131,08	78,4	*1,0325*	*1,58734*	*1,59481*
3	3-Methylindol [9])			99,6	*1,0031*	*1,56661*	*1,57375*
4	5-Methylindol [9])			78,3	*1,0202*	*1,57728*	*1,58453*
5	7-Methylindol [9])			99,6	*1,0202*	*1,57599*	*1,58316*
	V. Pyridinderivate.						
2	Picolinsäure-äthylester [10])	$C_8H_9O{<}O"C{-}N{=}C$ F_2	151,08	20,0	1,1191	1,50235	1,50688
3	Nicotinsäure-äthylester [11])			20,0	1,1082	1,49509	1,49944
4	Chinolinsäure-diäthylester [12])	$C_{11}H_{13}O_2{<}O_2"C{-}N{=}C$ F_2	223,12	20,2	1,1581	1,49237	1,49633
5	α-Pyridyl-aldehyd	$C_5H_5O"C{-}N{=}C$ F_2	107,05	18,5	1,1255	1,53284	1,53886
6	α-Stilbazol [13])	$C_{13}H_{11}$ $C{-}N{=}C$ F_5	181,10	100,0	*1,0147*	*1,62514*	*1,63803*
7	α-Aminopyridin [14])	$C_5H_6N^I$ $C{-}N{=}C$ F_2	94,07	64,5	*1,0702*	*1,56552*	*1,57308*
8	α-Pyridonimid	$C_5H_6N^{II}$ $H{-}N{=}C$ F_2		64,5			

1) Präparate von den Höchster Farbwerken. 2) Pinnow, Ber. **32,** 1668 (1899); Bamberger Ber. **32,** 1905 (1899). 3) Nach Jaubert, Bl. [3] **21,** 20 (1899), (Präp. von Herrn Bersch). 4) Aus dem schwefelsauren Salz (Präparat von den Höchster Farbwerken). 5) Aus Monomethylanthranilsäure nach Willstätter u. Kahn, Ber. **37,** 408 (1904). 6) Präparat von Schimmel u. Co. 7) Nach Cumming, Proc. Roy. Soc. **78,** 103; C. **1906** II, 1007. 8) s. prak. Teil. 9) Präparate von d. Ges. f.

n^t_β	n^t_γ	Mα		MD		Mβ—Mα		Mγ—Mα		EMα	EMD	E(Mβ—Mα)	E(Mγ—Mα)
		Ber.	Gef.	Ber.	Gef.	Ber.	Gef.	Ber.	Gef.				
III. Aromatische Amine und Aminobenzoesäureester. (Forts.)													
1,53567	—	48,38	49,21	48,72	49,62	1,14	1,43	1,79	—	+ 0,83	+ 0,90	+ 0,29	—
1,55683	—	45,42	46,28	45,74	46,69	1,08	1,48	1,69	—	+ 0,86	+ 0,95	+ 0,40	—
1,56605	—	44,02	44,54	44,35	44,93	1,08	1,37	1,70	—	+ 0,52	+ 0,58	+ 0,29	—
1,55663	—		*45,98*		*46,46*		*1,72*		—	*+ 1,96*	*+ 2,11*	*+ 0,64*	—
1,58590	—	48,87	49,77	49,22	50,23	1,17	1,58	1,83	—	+ 0,90	+ 1,01	+ 0,41	—
1,61645	—	46,78	49,94	47,12	50,47	1,17	1,84	1,85	—	+ 3,16	+ 3,35	+ 0,67	—
1,61877	—		49,59		50,11		1,89		—	+ 2,81	+ 2,99	+ 0,62	—
1,58604	—		*48,94*		*49,41*		*1,84*		—	*+ 2,16*	*+ 2,29*	*+ 0,67*	—
1,58578	1,60114	42,59	43,52	42,90	43,93	1,08	1,46	1,67	2,41	+ 0,93	+ 1,03	+ 0,38	+ 0,74
1,58613	1,60141		43,55		43,96		1,45		2,40	+ 0,96	+ 1,06	+ 0,37	+ 0,73
1,63187	1,64992		44,60		45,08		1,71		2,76	+ 2,01	+ 2,18	+ 0,63	+ 1,09
1,60128	—		*44,52*		*44,99*		*1,79*		—	*+ 1,93*	*+ 2,09*	*+ 0,71*	—
1,59949	—		*44,42*		*44,90*		*1,77*		—	*+ 1,83*	*+ 2,00*	*+ 0,69*	—
1,60577	1,63182	40,33	42,68	40,62	43,21	0,95	1,95	1,50	3,48	+ 2,35	+ 2,59	+ 1,00	+ 1,98
1,60836	1,63455		42,74		43,26		1,95		3,49	+ 2,41	+ 2,64	+ 1,00	+ 1,99
1,60739	1,63069	45,09	48,00	45,41	48,64	1,04	2,50	1,64	4,05	+ 2,91	+ 3,23	+ 1,46	+ 2,41
1,57734	—	50,02	52,05	50,37	52,61	1,16	2,08	1,82	—	+ 2,03	+ 2,24	+ 0,92	—
1,57692	—		52,10		52,66		2,09		—	+ 2,08	+ 2,29	+ 0,93	—
1,60008	—	69,00	*72,99*	69,52	*73,86*	1,70	*3,33*	2,70	—	*+ 3,99*	*+ 4,34*	*+ 1,63*	—
1,60133	—		*73,07*		*73,95*		*3,34*		—	*+ 4,07*	*+ 4,43*	*+ 1,64*	—
1,60025	—		*72,99*		*73,86*		*3,31*		—	*+ 3,99*	*+ 4,34*	*+ 1,61*	—
1,58009	—	50,02	52,12	50,37	52,69	1,16	2,08	1,82	—	+ 2,10	+ 2,32	+ 0,92	—
1,58018	—		52,19		52,75		2,09		—	+ 2,17	+ 2,38	+ 0,93	—
1,56829	—	54,62	*59,57*	54,99	*60,37*	1,23	*3,02*	1,94	—	*+ 4,95*	*+ 5,38*	*+ 1,79*	—
1,67151	—	43,79	*50,27*	44,11	*51,31*	1,08	*4,14*	1,69	—	*+ 6,48*	*+ 7,20*	*+ 3,06*	—
	—		*50,29*		*51,32*		—		—	*+ 6,50*	*+ 7,21*	—	—
IV. Indole.													
1,63279	—	36,17	*37,59*	36,47	*37,99*	1,00	*1,41*	1,57	—	*+ 1,42*	*+ 1,52*	*+ 0,41*	—
1,61426	—	40,77	*42,68*	41,09	*43,13*	1,07	*1,58*	1,69	—	*+ 1,91*	*+ 2,04*	*+ 0,51*	—
1,59230	—		*42,67*		*43,11*		*1,57*		—	*+ 1,90*	*+ 2,02*	*+ 0,50*	—
1,60331	—		*42,59*		*43,03*		*1,56*		—	*+ 1,82*	*+ 1,94*	*+ 0,49*	—
1,60160	*1,61863*		*42,52*		*42,95*		*1,53*		*2,53*	*+ 1,75*	*+ 1,86*	*+ 0,46*	*+ 0,84*
V. Pyridinderivate.													
1,51803	1,52784	40,37	39,86	40,66	40,17	0,91	1,05	1,46	1,70	— 0,51	— 0,49	+ 0,14	+ 0,24
1,51034	1,51963		39,76		40,06		1,04		1,66	— 0,61	— 0,60	+ 0,13	+ 0,20
1,50620	—	55,80	55,93	56,17	56,31	1,14	1,33	1,84	—	+ 0,13	+ 0,14	+ 0,19	—
1,55396	1,56749	29,53	29,51	29,78	29,79	0,76	0,97	1,21	1,58	— 0,02	+ 0,01	+ 0,21	+ 0,37[15])
1,67431	—	55,84	*63,11*	56,30	*64,15*	1,42	*3,90*	2,30	—	*+ 7,27*	*+ 7,85*	*+ 2,48*	—
1,59199	—	28,33	*28,65*	28,58	*28,97*	0,76	*1,09*	1,19	—	*+ 0,32*	*+ 0,39*	*+ 0,33*	—
	—	27,50		27,72		0,71		1,18	—	*+ 1,15*	*+ 1,25*	*+ 0,38*	—

Teerverwertung m. b. H. in Duisburg-Meiderich, Kruber, Ber. **59,** 2752 (1926). 10) Aus Picolinsäure nach Engler, Ber. **27,** 1784 (1894). 11) Aus Nicotinsäure nach Pollack, Mon. f. Ch. **16,** 46 (1895). 12) Aus Chinolinsäure nach Engler Ber. **27,** 1788 (1894). 13) Nach Baurath, Ber. **21,** 818 (1888). 14) Nach Tschitschibabin, C. **1915,** I 1065. 15) Diese Werte sind aus Beobachtungen von Lénárt, Ann. **410,** 96 (1915), berechnet.

Nr.	Name	Formel	Mol. Gew.	t^0	d_4^t	n_α^t	n_{He}^t
	V. Pyridinderivate. (Forts.)						
9	α-Methylaminopyridin [1])	$C_6H_8N^{II}\ C\ N{=}C\ F_2$	108,08	17,7	1,0707	1,56960	1,57693
10	α-Dimethylaminopyridin [1])	$C_7H_{10}N^{III}\ C{-}N{=}C\ F_2$	122,10	17,7	1,0192	1,55545	1,56277
11	N-Methyl-α-pyridonimid [1])	$C_6H_8N^{III}\ H{-}N{=}C\ F_2$	108,08	19,8	1,0806	1,60194	1,61226
	VI. Pyridonmethide.[2])						
1	N-Methyl-dihydro-kollidin-dicarbonsäure-äthylester, sym. [3])	$C_{15}H_{23}O_2^{<}O_2^{''}\ N^{III}\ F_2$	281,19	99,5	*1,0214*	*1,49440*	*1,50060*
2	N-Methyl-i-butyl-γ-dihydro-lutidin-dicarbonsäure-äthylester [4])	$C_{18}H_{29}O_2^{<}O_2^{''}\ N^{III}\ F_2$	323,24	99,9	*0,9844*	*1,48290*	*1,48816*
				99,6	*0,9845*	*1,47991*	*1,48533*
3	N-Methyl-methyl-γ-dihydro-kollidin-dicarbonsäure-äthylester [5])	$C_{16}H_{25}O_2^{<}O_2^{''}\ N^{III}\ F_2$	295,21	66,9	*1,0619*	*1,50497*	*1,51121*
4	N-Methyl-phenyl-γ-dihydro-kollidin-dicarbonsäure-äthylester [5])	$C_{21}H_{27}O_2^{<}O_2^{''}\ N^{III}\ F_5$	357,23	100,0	*1,0784*	*1,53413*	*1,54143*
5	N-Methyl-dihydro-kollidin-dicarbonsäure-äthylester, unsym. [6])	$C_{15}H_{23}O_2^{<}O_2^{''}\ N^{III}\ F_2$	281,20	18,9	1,0977	1,54268	1,55249
6	N-Methyl-äthyl-γ-dihydro-lutidin-dlcarbonsäure-äthylester [7])	$C_{16}H_{25}O_2^{<}O_2^{''}\ N^{III}\ F_2$	295,21	66,0	*1,0403*	*1,51986*	*1,52922*
7	N-Methyl-i-butyl-γ-dihydro-lutidin-dicarbonsäure-äthylester [7])	$C_{18}H_{29}O_2^{<}O_2^{''}\ N^{III}\ F_2$	323,24	18,2	1,0483	1,52726	1,53593
				17,5	1,0251	1,52768	1,53635
8	N-Methyl-β-acetyl-β'-carbäthoxyl-α-lutidon [8])	$C_{13}H_{17}O{<}O_3^{''}\ N^{III}\ F_2$	251,15	100,6	*1,1127*	*1,51165*	*1,51716*
9	N-Methyl-β-acetyl-β'-carbäthoxyl-γ-i-butyl-α-picolon [9])	$C_{16}H_{23}O{<}O_3^{''}\ N^{III}\ F_2$	293,20	99,2	*1,0514*	*1,49477*	*1,50009*

1) Nach Tschitschibabin, Ber. **54,** 814 (1921). 2) Präparate von Herrn Prof. Mumm. 3) Mumm, Ber. **57,** 873 (1924). 4) Mumm, Ber. **59,** 1611 (1926). 5) Mumm, bisher nicht veröffent-

n^t_β	n^t_γ	Mα		MD		Mβ—Mα		Mγ—Mα		EMα	EMD	E(Mβ—Mα)	E(Mγ—Mα)
		Ber.	Gef.	Ber.	Gef.	Ber.	Gef.	Ber.	Gef.				
V. Pyridinderivate. (Forts.)													
1,59635	1,61552	33,09	33,10	33,37	33,45	0,85	1,26	1,34	2,15	+ 0,01	+ 0,08	+ 0,41	+ 0,81
1,58190	1,60080	38,02	38,48	38,33	38,90	0,97	1,50	1,52	2,55	+ 0,46	+ 0,57	+ 0,53	+ 1,03
1,63381	—	32,43	34,31	32,68	34,78	0,83	1,45	1,29	--	+ 1,88	+ 2,10	+ 0,62	—
VI. Pyridommethide.													
1,51863	—	75,16	*80,20*	75,58	*81,05*	1,45	*3,31*	2,29	—	*+ 5,04*	*+ 5,47*	*+ 1,86*	—
1,50305	—	88,95	*93,76*	89,43	*94,63*	1,66	*3,32*	2,64	—	*+ 4,81*	*+ 5,20*	*+ 1,66*	—
1,50053	—		*93,26*		*94,15*		*3,39*		—	*+ 4,31*	*+ 4,72*	*+ 1,73*	—
—	—	79,75	*82,46*	80,20	*83,32*	1,52	—	2,41	—	*+ 2,71*	*+ 3,12*	—	—
—	—	99,06	*102,94*	99,69	*104,16*	2,10	—	3,35	—	*+ 3,88*	*+ 4,47*	—	—
—	—	75,15	80,71	75,58	81,91	1,44	—	2,29	—	+ 5,56	+ 6,33	—	—
—	—	79,75	*86,25*	80,20	*87,55*	1,52	—	2,41	—	*+ 6,50*	*+ 7,35*	—	—
—	—	88,95	94,84	89,43	96,14	1,66	—	2,64	—	+ 5,89	+ 6,71	—	—
1,55849	1,57778		97,05		98,38		4,67		7,57	+ 8,10	+ 8,95	+ 3,01	+ 4,93
1,53360	—	64,33	*67,69*	64,71	*68,31*	1,30	*2,43*	2,07	—	*+ 3,36*	*+ 3,60*	*+ 1,13*	—
1,51481	—	78,12	*81,29*	78,57	*82,03*	1,51	*2,78*	2,41	—	*+ 3,17*	*+ 3,46*	*+ 1,27*	—

licht. 6) Ders., Ber. **56,** 2310 (1923). 7) Ders. Ann. **443,** 297 (1925). 8) Ders., Ber. **56,** 2311 (1923). 9) Ders. Ann. **443,** 293 (1925).

D) Anmerkung für die Berechnung der optischen Daten.

Da die Bestimmungen der Dichte und der Brechungsexponenten meistens nicht bei ein und derselben Temperatur ausgeführt werden, muß man bekanntlich die Dichten auf die Temperatur umrechnen, bei welcher die Winkel abgelesen wurden. Nach den Angaben von Eisenlohr[1]) ändert sich das spezifische Gewicht im allgemeinen pro Grad etwa um 93/100 000, eine Größe, die empirisch gefunden wurde. Zu genaueren Werten gelangt man nach Eisenlohr jedoch, wenn man das spezifische Gewicht durch 900 dividiert, um die Aenderung der Dichte pro Grad zu erhalten.[1])

Ich habe diese Angaben rechnerisch an Substanzen nachgeprüft, über welche genaue Dichteangaben bei den verschiedensten Temperaturen vorliegen und die Ergebnisse der Rechnungen in Tabellen zusammengestellt.

Die ersten beiden Tabellen geben die Aenderung der Dichte pro Grad in Zehntausendstel des spezifischen Gewichts bei den verschiedensten Temperaturen an. Rechnet man die Aenderung der Dichte pro Grad nach den Angaben dieser Tabellen in Zehntausendstel aus, so erhält man in der Reihe der aromatischen Substanzen in der Tat als Mittelwert etwa 0,0009, während die aliphatischen Körper fast durchweg eine größere Aenderung erfahren.

Um zu den richtigen Werten zu kommen, müßte man als Aenderung der Dichte pro Grad in der Reihe der aromatischen Substanzen etwa 9/10 000, in der aliphatischen Reihe 12/10 000 des spezifischen Gewichts der Substanz bei der betreffenden Temperatur in Rechnung setzen.

Der Einfachheit halber dividiert man indessen nach Eisenlohr[1]) das spezifische Gewicht durch 900. Neuerdings hat dann v. Auwers die Zahl 1100 vorgeschlagen. Aus der Tabelle III ist ersichtlich, durch welche Zahl man das spezifische Gewicht der angeführten Substanzen dividieren muß, um die wahre Aenderung der Dichte pro Grad zu erhalten. Man sieht, daß die von Eisenlohr angegebene Zahl (900) bei der aliphatischen, die von v. Auwers vorgeschlagene (1100) bei den aromatischen Substanzen vorzuziehen ist.

---

1) Roth-Eisenlohr, Refraktometrisches Hilfsbuch 1911, S. 75.

Tabelle I. Änderung der Dichte pro Grad, angegeben in Zehntausendstel

Nr.	Name	Formel	Siedep. in Grad	spez. Gew.
1	n-Pentan	$CH_3(CH_2)_3CH_3$	38	$d^{0°}=0{,}64539$
2	i-Pentan	$(CH_3)_2CHCH_2CH_3$	30	$d^{0°}=0{,}63930$
3	n-Hexan	$CH_3(CH_2)_4CH_3$	69	$d^{0°}=0{,}6769$
4	Hexan	C_6H_{14}		$d^{14°}=0{,}6652$
5	Di-i-propyl	$(CH_3)_2CHCH(CH_3)_2$	58	$d^{0°}=0{,}67948$
6	n-Heptan	$CH_3(CH_2)_5CH_3$	98,4	$d^{0°}=0{,}70048$
7	Di-i-butyl	$(CH_3)_2CHCH_2CH_2CH(CH_3)_2$		$d^{0°}=0{,}71021$
8	n-Oktan	$CH_3(CH_2)_6CH_3$	124	$d^{0°}=0{,}71848$
9	Paraffin $C_{20}H_{42}$	$CH_3(CH_2)_{18}CH_3$	205	$d^{38{,}3°}=0{,}7762$
10	Paraffin $C_{32}H_{66}$	$CH_3(CH_2)_{30}CH_3$	310	$d^{80{,}4°}=0{,}7742$
11	Methylalkohol	CH_3OH	65	$d^{0°}=0{,}8100$
12	Äthylalkohol	C_2H_5OH	78	$d^{0°}=0{,}80625$
13	Propylalkohol	C_3H_7OH	97	$d^{0°}=0{,}81930$
14	Äthylenglykol	$(CH_2OH)_2$	198	$d^{19{,}3°}=1{,}1134$
15	Essigsäure	CH_3COOH	118	$d^{0°}=1{,}06970$
16	Propionsäure	C_2H_5COOH	141	$d^{14{,}85°}=0{,}9988$
17	Ölsäure	$C_{17}H_{33}COOH$	233 (15*)	$d^{17{,}7°}=0{,}8950$
18	Methylhexylketon I	$CH_3COC_6H_{13}$	171	$d^{20{,}8°}=0{,}8179$
19	Methylhexylketon II	$CH_3COC_6H_{13}$	171	$d^{23{,}9°}=0{,}8157$
20	Methylformiat	$HCOOCH_3$	32	$d^{0°}=1{,}00319$
21	Methylacetat	CH_3COOCH_3	57	$d^{0°}=0{,}95932$
22	Methylpropionat	$C_2H_5COOCH_3$	79	$d^{0°}=0{,}93871$
23	Methylbutyrat	$C_3H_7COOCH_3$	102	$d^{0°}=0{,}92006$
24	Methyl-i-butyrat	$(CH_3)_2CHCOOCH_3$	92	$d^{0°}=0{,}91131$
25	Äthylformiat	$HCOOC_2H_5$	54	$d^{0°}=0{,}94802$
26	Äthylacetat	$CH_3COOC_2H_5$	77	$d^{0°}=0{,}92436$
27	Äthylpropionat	$C_2H_5COOC_2H_5$	99	$d^{0°}=0{,}9124$
28	Äthylester der Laurinsäure	$CH_3(CH_2)_{10}COOC_2H_5$	269	$d^{12{,}9°}=0{,}8675$
29	Propylformiat	$HCOOC_3H_7$	81	$d^{0°}=0{,}92868$
30	Propylacetat	$CH_3COOC_3H_7$	101	$d^{0°}=0{,}91016$
31	i-Propyl-i-butyrat	$(CH_3)_2CHCOOCH(CH_3)_2$		$d^{0°}=0{,}8687$
32	Cetyljodid	$CH_3(CH_2)_{14}CH_2J$		$d^{22{,}2°}=1{,}1176$
33	Trimethylendibromid	$CH_2Br\,CH_2CH_2\,Br$	165	$d^{24{,}6°}=1{,}9712$
34	Tetrachlorkohlenstoff	CCl_4	77	$d^{0°}=1{,}63255$
35	Zinntetrachlorid	$SnCl_4$	114	$d^{0°}=2{,}27875$

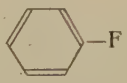
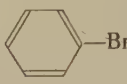
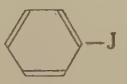
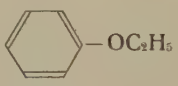
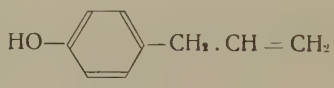
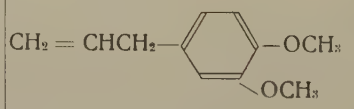
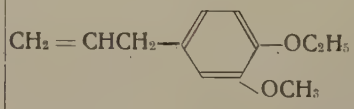
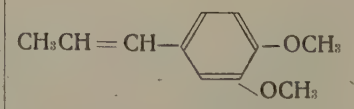
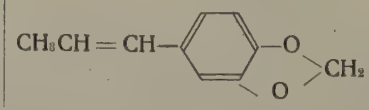
1) Die Daten sind aus den Beobachtungen verschiedener Forscher errechnet. Die Dichten, die den Rechnungen zugrunde liegen, wurden teils von Eykman bestimmt (eingerückte Subst.), teils aus den physikalisch-chemischen Tabellen von Landolt-Börnstein-Roth, Bd. I. S. 284 ff. (1923) entnommen. Die spezifischen Gewichte der Substanzen sind hier nur für die niedrigsten Tempera-

des spezifischen Gewichts bei den angegebenen Temperaturen.[1])

0—10°		10—20°		20—30°		30—40°		40—50°		50—60°		60—70°		70—80°		80—90°		90—100°	
0°	10°	10°	20°	20°	30°	30°	40°	40°	50°	50°	60°	60°	70°	70°	80°	80°	90°	90°	100°
15	15	15	16	16	16														
15	16	16	16	17	17														
13	13	13	13	14	14	14	15	15	15	15	16								
		14	—	—	—	—	15												
13	13	13	14	14	14	14	15	15	15	15	15	16	16	17	17	18	18		
12	12	12	12	12	13	13	13	13	13	13	14	14	14	14	14	15	15		
12	—	—	12	12	—	—	13	13	—	—	13	13	—	—	14	14	14	15	15
11	—	—	12	12	—	—	12	12	12	12	13	12	13	13	13	13	14	14	14
								09	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	09
																08	—	—	08
11	11	12	12	11	12	11	11	12	12	12	13								
10	11	11	11	11	11	11	11	12	12	12	12	13	13						
10	—	—	10	10	—	—	10	11	—	—	11	12	—	—	12	13	13		
				07	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	07
10	10	10	10	09	10	10	11	11	11	11	11	11	11	11	12	12	12	12	12
		11	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	12				
				08	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	08
				10	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	12
				11	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	12
14	14	15	—	—	15														
13	—	—	13	14	—	—	15	15	15										
13	—	—	13	13	—	—	13	14	—	—	14	15	15	15	15				
12	—	—	12	13	—	—	13	13	—	—	13	13	—	—	14	14			
13	—	—	13	13	—	—	13	13	—	—	14	14	—	—	15	15	15	15	16
13	—	—	14	14	—	—	15	15	15										
13	—	—	13	14	—	—	14	15	—	—	15	16	16						
13	—	—	13	13	—	—	13	13	—	—	13	14	—	—	15	15	15	16	16
		09	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	10
12	—	—	13	13	—	—	13	14	—	—	14	14	14	15	15				
12	—	—	12	12	—	—	13	13	—	—	14	14	—	—	14	15	15	15	15
12	—	—	—	—	12	13		—	—	—	13	13	—	—	—	—	14		
				08	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	09
				09	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	10				
12	—	—	12	12	—	—	12	13	—	—	13	13	14						
12	—	—	12	12	—	—	12	12	—	—	12	12	—	—	12				

turen angegeben. Hinsichtlich der Dichten bei den anderen Temperaturen verweise ich auf Landolt-Börnstein-Roth, physikalisch-chemische Tabellen, Bd. I, S. 284 ff. (1923) und I. F. Eykman, Recherches Réfractometriques (Natuurkundige Verhandelingen van de Hollandsche Maatschappij der Wetenschappen, Teil VIII).

Tabelle II. Aenderung der Dichte pro Grad, angegeben in Zehntausendstel

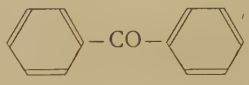
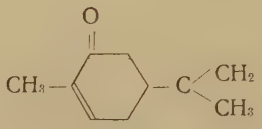
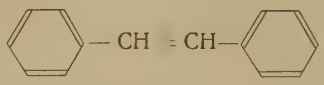
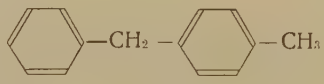
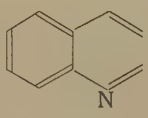
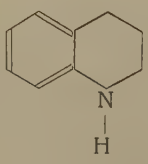
Nr.	Name	Formel	Siedep. in Grad	spez. Gew.
36	Benzol		80	$d^{0°} = 0{,}90006$
37	Fluorbenzol		85	$d^{0°} = 1{,}04653$
38	Chlorbenzol		132	$d^{0°} = 1{,}12786$
39	Brombenzol		156	$d^{0°} = 1{,}52182$
40	Jodbenzol		188	$d^{0°} = 1{,}86059$
41	Phenethol		168	$d^{15{,}7°} = 0{,}9693$
42	Chavikol		273	$d^{12{,}4°} = 1{,}0226$
43	Methyläther des Eugenols		244	$d^{15{,}3°} = 1{,}0386$
44	Äthyläther des Eugenols			$d^{18{,}3°} = 1{,}0140$
45	Methyläther des Isoeugenols I		263	$d^{19{,}1°} = 1{,}0519$
46	" " " II			$d^{20{,}9°} = 1{,}0510$
47	" " " III			$d^{23{,}1°} = 1{,}0510$
48	Isosafrol		253	$d^{17{,}6°} = 1{,}1237$

1) siehe Anmerk. Tabelle I.

des spezifischen Gewichts bei den angeführten Temperaturen.[1])

0—10°		10—20°		20—30°		30—40°		40—50°		50—60°		60—70°		70—80°		80—90°		90—100°	
0°	10°	10°	20°	20°	30°	30°	40°	40°	50°	50°	60°	60°	70°	70°	80°	80°	90°	90°	100°
12	—	—	12	12	—	—	13	13	—	—	13	13	13						
12	—	—	12	12	—	—	12	12	—	—	12	13	—	—	13				
10	—	—	10	10	—	—	10	10	—	—	10	10	—	—	10	11	—	—	11
09	—	-	09	09	—	—	09	09	—	-	09	09	—	—	10	10	—	—	10
08	—	—	08	09	—	—	09	08	—	—	08	09	—	—	09	09	—	—	09
				10	—	—	—	—	—	—	-	—	—	—	10				
		08	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	08				
				09	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	09				
				09	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	10
				09	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	10
				09	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	10
				09	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	10
				08	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	-	09

Tabelle II.

Nr.	Name	Formel	Siedep. in Grad	spez. Gew.
49	Benzophenon		306	$d^{18,0°} = 1,1108$
50	Carvon		230	$d^{12,4°} = 0,9644$
51	Stilben		307	$d^{22,0°} = 1,0206$
52	Phenyltolylmethan		285	$d^{14,7°} = 0,9991$
53	Cyclohexan		81	$d^{0°} = 0,79675$
54	Naphten		—	$d^{15,5°} = 0,8522$
55	"		—	$d^{13,5°} = 0,8553$
56	Chinolin		238	$d^{16,2°} = 1,0974$
57	Tetrahydrochinolin		248	$d^{18,1°} = 1,0596$

(Fortsetzung).

0–10°		10–20°		20–30°		30–40°		40–50°		50–60°		60–70°		70–80°		80–90°		90–100°	
0°	10°	10°	20°	20°	30°	30°	40°	40°	50°	50°	60°	60°	70°	70°	80°	80°	90°	90°	100°
				07	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	08
		08	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	09
				08	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	09
		08	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	08
12	—	—	12	12	—	—	12	13	—	—	—	—	—	—	13				
				08	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	09
		08	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	09
				07	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	08
				07	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	08

Tabelle III. Diese Tabelle gibt den hundertsten Teil der Zahl an, durch welche man das spezifische Gewicht der betreffenden Substanz dividieren muß, um die Änderung der Dichte pro Grad zu erhalten.

Nr.	Name	0°	10°	20°	30°	40°	50°	60°	70°	80°	90°	100°
1	n-Pentan	7	7	6	6							
2	i-Pentan	7	6	6	6							
3	n-Hexan	8	8	8	7	7	7	6	6			
4	Hexan		7	—	—	7						
5	Di-i-propyl	8	8	7	7	7	7	6	6	6	6	5
6	n-Heptan	8	8	8	8	8	8	7	7	7	7	
7	Di-i-butyl	8	—	8	—	8	—	8	—	7	7	7
8	n-Oktan	9	—	9	—	8	8	8	8	8	7	7
9	Paraffin $C_{20}H_{42}$					12	—	—	—	—	—	11
10	Paraffin $C_{22}H_{66}$									13	—	12
11	Methylalkohol	9	9	9	9	9	8	8				
12	Äthylalkohol	10	10	9	9	9	8	8	8			
13	Propylalkohol	10	—	10	—	9	—	9				
14	Äthylenglykol			14	—	—	—	—	—	—	—	14
15	Essigsäure	10	10	10	10	9	9	9	9	9	8	8
16	Propionsäure		9	—	—	—	—	—	—	9		
17	Ölsäure			13	—	—	—	—	—	—	—	12
18	Methylhexylketon I			10	—	—	—	—	—	—	—	9
19	„ II			10	—	—	—	—	—	—	—	9
20	Methylformiat	7	7	7								
21	Methylacetat	9	—	9	—	8	8					
22	Methylpropionat	8	—	8	—	7	—	7	7			
23	Methylbutyrat	9	—	8	—	8	—	8	—	7	—	7
24	Methyl-i-butyrat	8	—	8	—	8	—	7	—	7	7	6
25	Äthylformiat	8	—	7	—	7	7					
26	Äthylacetat	8	—	8	—	7	—	7				
27	Äthylpropionat	8	—	8	—	8	—	7	—	7	7	
28	Äthylester der Laurinsäure		12	—	—	—	—	—	—	—	—	11
29	Propylformiat	8	—	8	—	8	—	7	7	7		
30	Propylacetat	8	—	8	—	8	—	7	—	7	7	7
31	i-Propyl-i-butyrat	8	—	—	8	—	—	8	—	—	7	
32	Cetyljodid					13	—	—	—	—	—	12
33	Trimethylendibromid					11	—	—	—	10		
34	Tetrachlorkohlenstoff	8	—	8	—	8	—	8	7		—	
35	Zinntetrachlorid	9	—	9	—	8	—	8	—	8	—	8
36	Benzol	9	—	8	—	8	—	8	8	8		
37	Fluorbenzol	9	—	9	—	8	—	8	—	8		
38	Chlorbenzol	10	—	10	—	10	—	10	—	9	—	9
39	Brombenzol	11	—	11	—	11	—	11	—	10	—	10
40	Jodbenzol	12	—	12	—	12	—	12	—	11	—	11
41	Phenethol			10	—	—	—	—	—	10		
42	Chavikol		13	—	—	—	—	—	—	12		
43	Methyläther des Eugenols			11	—	—	—	—	—	11		
44	Äthyläther des Eugenols			11	—	—	—	—	—	—	—	10
45	Methyläther d. Isoeugenols I			12	—	—	—	—	—	—	—	11
46	„ „ „ II			12	—	—	—	—	—	—	—	11
47	„ „ „ III			12	—	—	—	—	—	—	—	11
48	Isosafrol			12	—	—	—	—	—	—	—	11
49	Benzophenon			14	—	—	—	—	—	—	—	13
50	Carvon		12	—	—	—	—	—	—	—	—	11
51	Stilben			13	—	—	—	—	—	—	—	12
52	Phenyltolylmethan		13	—	—	—	—	—	—	—	—	12
53	Cyclohexan	9	—	—	—	—	—	—	—	8	7	
54	Napthen			13	—	—	—	—	—	—	—	12
55	„		13	—	—	—	—	—	—	—	—	12
56	Chinolin			13	—	—	—	—	—	—	—	12
57	Tetrahydrochinolin			14	—	—	—	—	—	—	—	12

Die vorstehenden Untersuchungen wurden im Chemischen Institut der Universität Marburg vom Juli 1925 bis März 1927 ausgeführt.

Herrn Geh. Reg.-Rat Prof. Dr. phil. Dr. Ing. e. h. K. v. Auwers, unter dessen Leitung die Arbeit entstand, bin ich für die stets bereite Unterstützung und Anteilnahme zu großem Dank verpflichtet. Ebenso möchte ich an dieser Stelle meinen sämtlichen akademischen Lehrern für die vielseitige Anregung, die sie mir bei meinem Studium gaben, meinen Dank aussprechen.

Lebenslauf.

Geboren wurde ich, Werner, Joachim, Karl Susemihl, am 23. Juli 1894 zu Kiel als Sohn des Justizrats Wilhelm Susemihl und seiner Ehefrau Magdalene geb. Todsen. Ich bin Preuße und evangelisch-lutherisch. Nach der Vorschule des Gymnasiums Kiel besuchte ich von Ostern 1904 ab die Oberrealschule I zu Kiel, die ich bei Ausbruch des Krieges mit dem Reifezeugnis verließ. Ich trat dann als Fahnenjunker in das Feld-Art.-Reg. Generalfeldmarschall Graf Waldersee (Schleswig'sches Nr. 9) ein und machte den Krieg als Art.-Offizier mit. Schon während des Krieges ließ ich mich im S. S. 1915 an der Universität Jena als Studierender der Rechte in absentia immatrikulieren, studierte jedoch nach meiner Entlassung aus dem Herresdienst (Jan. 1919) Chemie und Nationalökonomie. Vom Zwischen-Semester 1919 bis zum W. S. 1924/25 studierte ich an der Christian-Albrechts-Universität zu Kiel, vom S. S. 1925 ab an der Philipps-Universität zu Marburg. In Kiel bestand ich S. S. 1922 das erste, in Marburg S. S. 1925 das zweite Verbandsexamen, verbunden mit Prüfung in physikalischer Chemie.

Meine akademischen Lehrer waren:

in Kiel: Diels, Dieterici, Eulenburg, Feist, Johnson, Kossel, Madelung, Mumm, Passow, Preuner, Skita.

in Marburg: v. Auwers, Köppe, Schaefer, Strecker, Thiel, Troeltsch.

DRUCKEREI BAUER MARBURG A.L.